

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Serge DELESSARD

Ingénieur-chimiste I. C. I. F. C. S. L.

PREMIÈRE THÈSE

SUR LA STRUCTURE DU BRAI DE HOUILLE

Essai de fractionnement rationnel

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 juin 1959, devant la Commission d'examen :

Président : M. REMY-GENNETÉ

Membres du jury :

MM. RAMBAUD }
PARIAUD } *examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548606_0009

SUR LA STRUCTURE DU BRAI DE HOUILLE

ESSAI DE FRACTIONNEMENT RATIONNEL



Serge DELESSARD
Laboratoire de Chimie-Physique
Faculté des Sciences
de CLERMONT-FERRAND

A mon Maître

Jean-Charles PARIAUD

A ma Femme,

A mes Parents,

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la Direction de Monsieur le Professeur PARIAUD.

Je me fais un devoir et un plaisir d'exprimer à mon Maître Monsieur PARIAUD, Professeur de Chimie-Physique à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, ma profonde reconnaissance pour la direction si précieuse qu'il a apportée au déroulement de ces travaux, tant par ses conseils judicieux que par son dynamisme enthousiasme.

Je prie Monsieur le Professeur LETORT et Monsieur CHERADAME, Directeurs Généraux du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, de bien vouloir trouver ici l'hommage de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et le soutien matériel accordé.

Monsieur le Doyen REMY-GENNETE, Monsieur le Professeur RAMBAUD, Directeur de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, ont bien voulu présider et participer au Jury qui a sanctionné ce travail : c'est un honneur dont je les remercie.

Le brai de houille est, du moins en poids, le produit le plus important de la distillation des goudrons. On obtient des quantités de brai égales ou supérieures à 50 % du goudron brut.

Le brai de houille est un mélange fort complexe et assez mal connu malgré l'existence de très nombreux travaux. FRANCK⁽¹⁾ évalue le nombre de ses constituants à 10.000. Très peu nombreux sont les corps qui ont pu être décelés avec certitude. D'après les tableaux récapitulatifs de KRUBER⁽²⁾, complétés par SCHAFER⁽³⁾ et CHYSTYAKOV⁽⁴⁾, il n'y en a pas 300 pour l'ensemble goudron-brai.

La séparation des constituants par distillation ne semble pas être une méthode parfaitement adéquate pour la connaissance des molécules figurant réellement dans le brai. Sous l'action de la chaleur, comme l'a montré HUGUES⁽⁵⁾, le brai est le siège d'importantes modifications chimiques que l'extraction sélective par solvant pourrait éviter.

Le fractionnement par solvant tend :

- soit à une séparation en fractions encore complexes dont les propriétés seront une indication en vue d'usage industriel (test du pouvoir agglomérant par exemple) ;
- soit à séparer des groupes possédant des propriétés physico-chimiques caractéristiques bien définies ;
- soit à obtenir à l'état pur des individualités chimiques, en poursuivant le fractionnement par chromatographie ou électrophorèse par exemple.

Les méthodes d'extraction par solvants proposées jusqu'ici se prêtent assez mal à un examen systématique des propriétés physico-chimiques des fractions isolées.

A l'origine, DEMANN⁽⁶⁾ propose de séparer le brai en 3 groupes de constituants :

- a) - insoluble dans le benzène
- b) - soluble dans le benzène
insoluble dans l'éther de pétrole
- c) - soluble dans l'éther de pétrole.

Puis la méthode d'ADAM, SHANNAN et SACH⁽⁷⁾ sépare le brai en 4 groupes :

- 1) - produits insolubles dans la pyridine : C₁
- 2) - produits (solubles dans la pyridine : C₂
)insolubles dans le toluène
- 3) - produits (solubles dans le toluène : C₃
)insolubles dans l'éther de pétrole
- 4) - produits solubles dans l'éther de pétrole : C₄

De nombreux travaux reposent sur ces modes de fractionnement. B. SIMEK⁽⁸⁾, dans son étude aux rayons X de la structure du brai, mentionne "une incertitude complète

"et une signification relative de la séparation des constituants "suivant leur solubilité dans des produits variés". Il note d'ailleurs que dans son cas "la détermination du rendement "absolu de l'extraction était sans importance".

De même selon BADENHORST et PEROLD⁽⁹⁾, dans leur recherche sur la nature colloïdale du brai de houille, "la séparation précédente en 4 fractions est arbitraire et les "résultats dépendent de la nature et des proportions de solvants "utilisés".

De nombreux auteurs^(10, 11, 12, 13, 14, 15) proposent des extractions sélectives par la quinoléine, nitrobenzène, pyridine, xylène, benzène, décaline, hexane, éther de pétrole. Enfin, le Pr H. MALLISON⁽¹⁶⁾ rapporte un mode de fractionnement en 5 groupes :

- 1) Insoluble dans le nitrobenzène ou huiles anthracéniques
et pyridine (fraction 1)
- 2) Insoluble dans le toluène (fraction 1 + 2)
- 3) Insoluble dans le méthanol (fraction 1 + 2 + 3)
- 4) Insoluble dans un mélange méthanol + eau (fraction 4)
- 5) Soluble dans le mélange méthanol + eau (fraction 5)

Les méthodes précédentes appellent deux remarques :

- 1 - Les extractions proposées se font en général à chaud. Or, il a été reconnu que les solutions de brai évoluaient sous l'influence de divers facteurs et en particulier sous l'action de la chaleur comme l'ont montré HUGUES⁽⁵⁾ et MALLISON (17).

2 - L'examen des modes opératoires ne semble pas montrer que le rendement absolu de l'extraction ait été recherché.

En effet, si la durée de l'extraction et si les volumes de solvants utilisés sont arbitraires, les fractions obtenues n'ont aucune raison théorique de ne pas contenir tous les corps solubles du brai. Seules les concentrations relatives diffèrent. La composition du liquide qui se trouve en équilibre avec la phase solide varie donc essentiellement avec le temps d'extraction, la grosseur des particules, la température, etc...

Il est alors difficile d'attribuer un rôle particulier à l'une ou l'autre des fractions et impossible d'obtenir un fractionnement spécifique.

Seules les fractions, correspondant à une extraction totale par un solvant, présentent un intérêt certain. Elles permettent d'envisager plus raisonnablement le problème de structure et d'analyse.

Par extraction totale il faut entendre disparition complète des constituants solubles, non pas dans un volume choisi arbitrairement mais dans un volume tel que l'addition de solvant neuf n'entraîne pratiquement aucune nouvelle dissolution, après un contact suffisamment long. On peut fixer pratiquement la limite d'insolubilité à 10^{-6} g/cm^3 .

Remarquons que cette notion de solubilité est fort différente de la notion classique. En effet, si un corps très peu soluble figure en faible quantité, un volume y sera suffisant pour l'extraire.

Au contraire, un corps très soluble figurant en grande proportion nécessitera un volume V ($V \gg v$). Un volume v d'un solvant S_1 dissout, à la limite, x_1 de brai. Le même volume v d'un solvant S_2 dissout x_2 (fig. I).

Si S_1 est meilleur solvant que S_2
 $x_1 > x_2$. Mais un volume V de S_2 tel que
 $V \gg v$

pourra extraire la quantité $x_2 = x_1$.

Les solvants S_1 et S_2 seront dits analogues puisque susceptibles d'éliminer la même fraction ($x_2 = x_1$) d'un échantillon X initial, à la limite et quel que soit le volume.

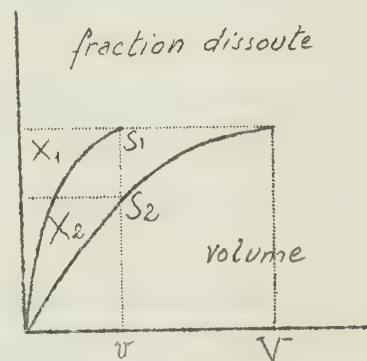


fig 1

Cette conception conduit à l'utilisation de très grandes quantités de corps réputés mauvais solvants du brai. Cette notion de la solubilité du brai oblige à envisager le fractionnement par solvants de deux manières différentes :

1 - Extraction totale par de très bons solvants, suivie du fractionnement de la solution "concentrée", en particulier par précipitation de la fraction soluble au moyen d'un plus mauvais solvant.

2 - Extraction totale par des solvants, réputés moyens ou mauvais solvants (V sera très grand).

C'est le premier mode de séparation qui fera l'objet de ce travail où seule la fraction soluble dans un excellent solvant sera étudiée.

Les travaux précédents (18, 19) effectués dans le même laboratoire, portaient sur l'analyse immédiate des tout premiers précipités obtenus par addition de très faibles quantités d'eau à une solution de brai dans la pyridine.

Notre but est différent. Nous n'avons pas pour objet l'étude systématique de chacune des fractions successives, mais l'examen systématique de l'ensemble de la précipitation de différents brais en solution.

On est en droit de penser que l'étude comparative de ces précipitations peut permettre de généraliser un mode de fractionnement rationnel et aussi de classer des brais selon leurs qualités propres en vue d'applications industrielles.

Ainsi le travail expérimental s'est trouvé divisé en deux parties principales :

- 1) Fractionnement du brai de houille. Précipitation par l'eau des solutions pyridiniques.
- 2) Différenciation des fractions.

:
:lère partie:
:

FRACTIONNEMENT DU BRAI DE HOUILLE

PRECIPITATION PAR L'EAU DES SOLUTIONS PYRIDINIQUES

Parmi les bons solvants du brai, la pyridine peut être retenue pour sa miscibilité totale à l'eau. Le choix de ces deux liquides permettra d'appliquer l'extraction totale par un bon solvant et la précipitation par le plus mauvais solvant possible. Ce couple avait été préalablement choisi par MM. PARIAUD et DUFOUR (18, 19).

Les solutions brai-pyridine sont très visqueuses. La filtration sous pression d'azote est longue et pénible. Les inconvénients d'une évaporation simple sont beaucoup plus graves que ceux présentés par une solution saturée ordinaire.

- 1 - Dans le cas le plus simple, l'évaporation laisse un liquide identique quel que soit son volume.
- 2 - Dans le cas où la solution n'est pas saturée par rapport à tous les constituants des phases solides, l'évaporation peut causer la précipitation de certains, tout en laissant les autres en solution.
- 3 - La phase vapeur (entraînée au cours de la filtration) a une composition différente de la phase liquide qui a servi de solvant. (L'eau et la pyridine forment un azéotrope positif).

L'équilibre obtenu entre une phase solide (brai) et la phase liquide peut donc être à tout moment modifié par l'évaporation de solvant. La composition de la partie qui s'insolubilise est à la fois différente du brai initial et de partie soluble.

Aussi, pour séparer la phase insoluble, la centrifugation, plus rapide, a été préférée.

I - CONDITIONS OPERATOIRES

- 1 - On relève dans la littérature que le brai est photo-oxydable (²⁰, ²¹, ²²). Toutes les opérations sont effectuées à l'abri de la lumière, sous atmosphère d'azote, en thermostat à 25° C.

- 2 - L'échantillon de brai (1) a été obtenu dans les conditions suivantes : alimentation en goudron de l'appareil Ab-der Halden : 5.000 kg/h. Température de la cornue : 305°. Injection de vapeur : 572 kg/h. Température de chauffage de la vapeur d'eau : 290°.

Le goudron distillé a pratiquement l'origine suivante :

- goudron d'usine à gaz de haute température : 80 %
- goudron de cokerie : 20 %

Le brai représente 50 % du goudron mis en oeuvre.

Après broyage, le brai est passé au tamis 200, stocké sous azote et à l'obscurité.

Les caractéristiques des échantillons (2), (3), (4) sont portées dans le tableau I.

Tableau I

	Brai 2	Brai 3	Brai 4
Origine du brai	Huiles-Goudrons-Dérivés	Anglais	Anglais
Origine du goudron	Cokerie	distillation horizontale	distillation verticale
Qualité du point de vue agglomération	Excellente	Moyenne	Mauvaise
Point de ramollissement KRAMER-SARNOW	69,5	69,4	75,5

Brai (1) _____	GAZ DE FRANCE 1	(	
Brai (2) _____	CERCHAR 202 AG	)	Noms donnés par les
Brai (3) _____	CERCHAR 238 AG	(	utilisateurs
Brai (4) _____	CERCHAR 227 AG	)	

- 3 - La pyridine est séchée sur soude et fraîchement distillée. Seule la fraction 113°-117° C a été retenue.

II - EXTRACTION TOTALE PAR LA PYRIDINE

Un volume de 5 cm³ de pyridine par gramme de brai (échantillon n° 1) permet d'atteindre la limite d'extraction. On a vérifié que 5, 10, 20 cm³ g⁻¹ laissaient la même quantité d'insoluble. Par mesure de sécurité on adopte pour la solubilisation le rapport 20 cm³ g⁻¹, pour lequel la viscosité est très inférieure à celle des solutions 5, 10 cm³ g⁻¹.

10 grammes de brai (1) sont agités pendant 48 heures avec 200 cm³ de pyridine. L'insoluble I est séparé de la solution (S) de volume (V) par centrifugation (vitesse de rotation 10.000 tours/minute). Cet insoluble I est imbibé d'un volume v de solution contenant la fraction Δs des corps solubles. L'expérience montre qu'il n'est pas possible de laver I avec de la pyridine neuve. En effet, l'insoluble se divise en particules si fines qu'elles ne sont plus centrifugeables.

La connaissance de Δs permettra d'en déduire la quantité vraie d'insoluble I et d'effectuer les corrections nécessaires afin d'établir le bilan final de la future précipitation.

Soit P_1 le poids de précipité I humide. Il est séché en excicateur sous très faible pression pendant plusieurs jours, à la température ambiante. Le nouveau poids est P_2 . On peut ainsi déterminer approximativement la quantité p de pyridine évaporée

$$p \simeq P_1 - P_2$$

Le volume v correspondant est

$$v = \frac{p}{0,978}$$

(0,978 : densité de la pyridine à 25° C).

Le volume v est très peu différent de 3 cm³ pour un précipité P₂ dont le poids est voisin de 1,8 à 2 grammes. Cette forte absorption justifie pleinement les corrections envisagées. Connaissant la concentration de la solution (S), il est aisé d'évaluer Δs contenu dans v .

Pour l'échantillon de brai (1), l'insoluble I ainsi déterminé représente 16,3 %.

Δs est voisin de 1,5 %.

L'insoluble se présente sous la forme d'une poudre noire pulvérulente.

La fraction soluble (83,7 %) sera précipitée de la solution (S) par addition d'eau.

III - PRECIPITATION DES SOLUTIONS PYRIDINIQUES

La courbe expérimentale traduit la variation du poids de précipité, exprimé en gramme, avec le volume d'eau ajoutée exprimé en cm³.

Cette courbe présente une anomalie très remarquable. Entre deux valeurs x_1 et x_2 de l'abscisse, l'ordonnée reste pratiquement constante. Cette constatation graphique correspond à un arrêt dans la précipitation (¹⁹). Le nombre de corps

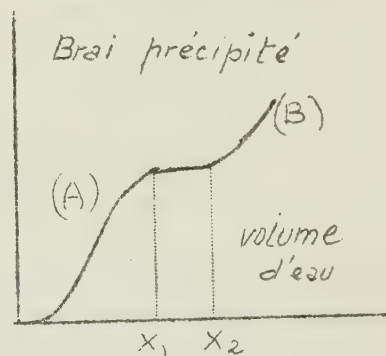


fig 2

dissous dans la phase liquide nous empêche de croire à une précipitation fractionnée. On constate expérimentalement qu'une fraction pulvérulente appelée A se sépare d'une fraction goudronneuse appelée B (fig. 2).

Les premiers essais nous ont montré que A serait très difficile à évaluer quantitativement à cause de la coprécipitation de B, bien que l'addition d'eau soit effectuée lentement et en faibles quantités.

En effet, dans le volume élémentaire v où tombe la goutte d'eau, la composition eau-pyridine, instantanée, correspond à une abscisse x qui peut être supérieure à x_2 : B précipite. Les équilibres entre phases solide et liquide sont très lents à établir et seront expérimentalement considérés comme irréversibles, d'autant plus qu'au cours de la précipitation les contacts entre la partie insoluble et le solvant sont de moins en moins parfaits : l'insoluble précipité a tendance à s'agglomérer. Aussi B coprecipité devra-t-il être éliminé par lavage.

Ce lavage ne pourra pas être effectué à la pyridine pure, capable de redissoudre A et B. Le mélange eau-pyridine correspondant à une précipitation ($x < x_1$) sera également inutilisable. En effet, l'équilibre entre le précipité et ce solvant ne saurait être tenu pour analogue, à l'équilibre entre le précipité et la solution eau-pyridine + corps solubles.

Si les fractions A et B sont bien distinctes, le seul solvant envisageable pour le lavage de A sera le mélange eau-pyridine correspondant à l'arrêt de précipitation. Ce mélange est défini par les abscisses x_1 et x_2 des points de la courbe : A devrait y être insoluble et B totalement soluble.

1 - Recherche du palier de non précipitation

La solution (S) - environ 200 cm^3 - est divisée en une série de 10 fractions identiques de 20 cm^3 environ. A chacune d'elles, on ajoute respectivement des quantités croissantes d'eau. Chaque flacon est agité vigoureusement pendant 24 heures.

Tableau (II)

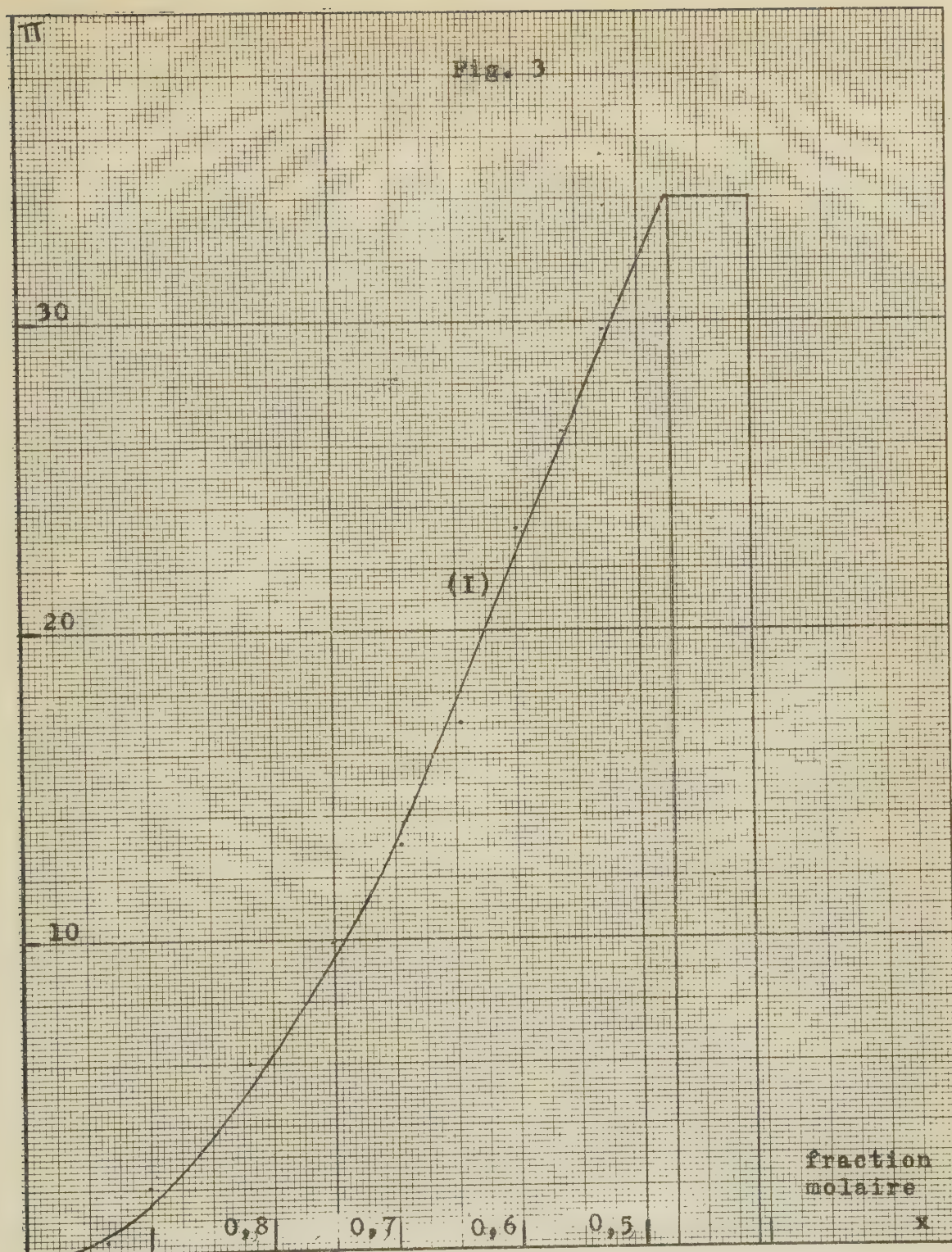
cm ³ d'eau ajoutés pour 20 cm ³ de solution	fraction molaire en pyridine : x	π % précipité
0,3	0,938	0,4
0,5	0,901	2,1
1	0,820	6
1,5	0,752	10
2	0,695	13,1
2,5	0,645	17
3	0,602	23,4
3,5	0,565	26,4
4	0,531	29,8
4,5	0,503	32,8
5	0,475	33,4
6	0,431	pas de précipitation
6,5	0,412	début précipi- tation de B

Les premières additions d'eau donnent des précipités en grains facilement centrifugeables. Au contraire, dès l'addition de $2,5 \text{ cm}^3$ d'eau, les précipités se collent aux parois des flacons. Dans ce cas, les précipités sont récupérés avec de la pyridine ou de l'acétone que l'on évapore ensuite en capsule tarée. On pèse jusqu'à poids constant les précipités qui seront séchés à une température inférieure à 40°C .

Les poids définis par le tableau (II) permettent de tracer une courbe dont l'ordonnée de chaque point représente le poids de précipité rapporté à 100 grammes de brai initial (II) ; en abscisse on porte la fraction molaire de pyridine x . Courbe I - (fig. 3).

Le tracé de la courbe montre que la précipitation de A se poursuit jusqu'à l'abscisse $x = 0,475$. A partir de $x = 0,475$ les solutions sont isolées et on peut vérifier qu'une nouvelle addition d'eau ne cause plus de précipitation jusqu'à $x = 0,412$.

Cette courbe permet donc de définir une abscisse $0,412 < x < 0,475$ qui permettra seulement de déterminer la composition du mélange eau-pyridine qui servira au lavage des futurs précipités.



Recherche du palier de non précipitation -
 Poids du précipité exprimé en fonction de la fraction
 molaire d'eau ajoutée.

2 - Précipitation de la fraction A

Lorsqu'il s'agit de précipiter réellement la fraction A débarrassée de B, le mode opératoire se différencie du précédent. La précipitation est faite par addition de faibles quantités d'eau à la solution (S), 200 cm³.

Chacun des précipités dont le poids est compris entre 200-400 mg est isolé successivement et lavé avec un mélange eau-pyridine correspondant à $x = 0,431$. Trois ou quatre lavages successifs sont effectués avec 50 cm³ du mélange.

Une correction analogue à celle qui a permis de déterminer précédemment la quantité d'insoluble I n'est pas possible. En effet, les précipités deviennent rapidement goudronneux à cause de la fraction B coprecipitée. Ils se collent sur les parois des flacons de précipitation et on ne peut plus, expérimentalement, déterminer le volume $\underline{v}$ de solution pyridinique retenue par le précipité. D'ailleurs, le volume v est faible (il est inférieur à 0,5 cm³ pour un précipité de 200-400 mg).

Le lavage des précipités A permet d'éliminer la fraction ΔB : coprecipitée et retenue par le volume $\underline{v}$. Toutefois chaque fraction de A sera souillée d'une petite quantité ΔA qu'il est rigoureusement impossible d'éliminer. Les résultats sont portés au tableau (III).

On peut ainsi tracer la courbe (II) représentant Π' en fonction de x (fig. 4), courbe corrigée de la courbe (I).

Avant $x = 0,938$, aucune précipitation ne se produit. Puis A précipite tant que la quantité d'eau reste inférieure à la valeur correspondant à $x = 0,475$. Entre $x = 0,475$ et $x = 0,412$ aucune phase solide ne se sépare. B apparaît au delà de $x = 0,412$.

Tableau (III)

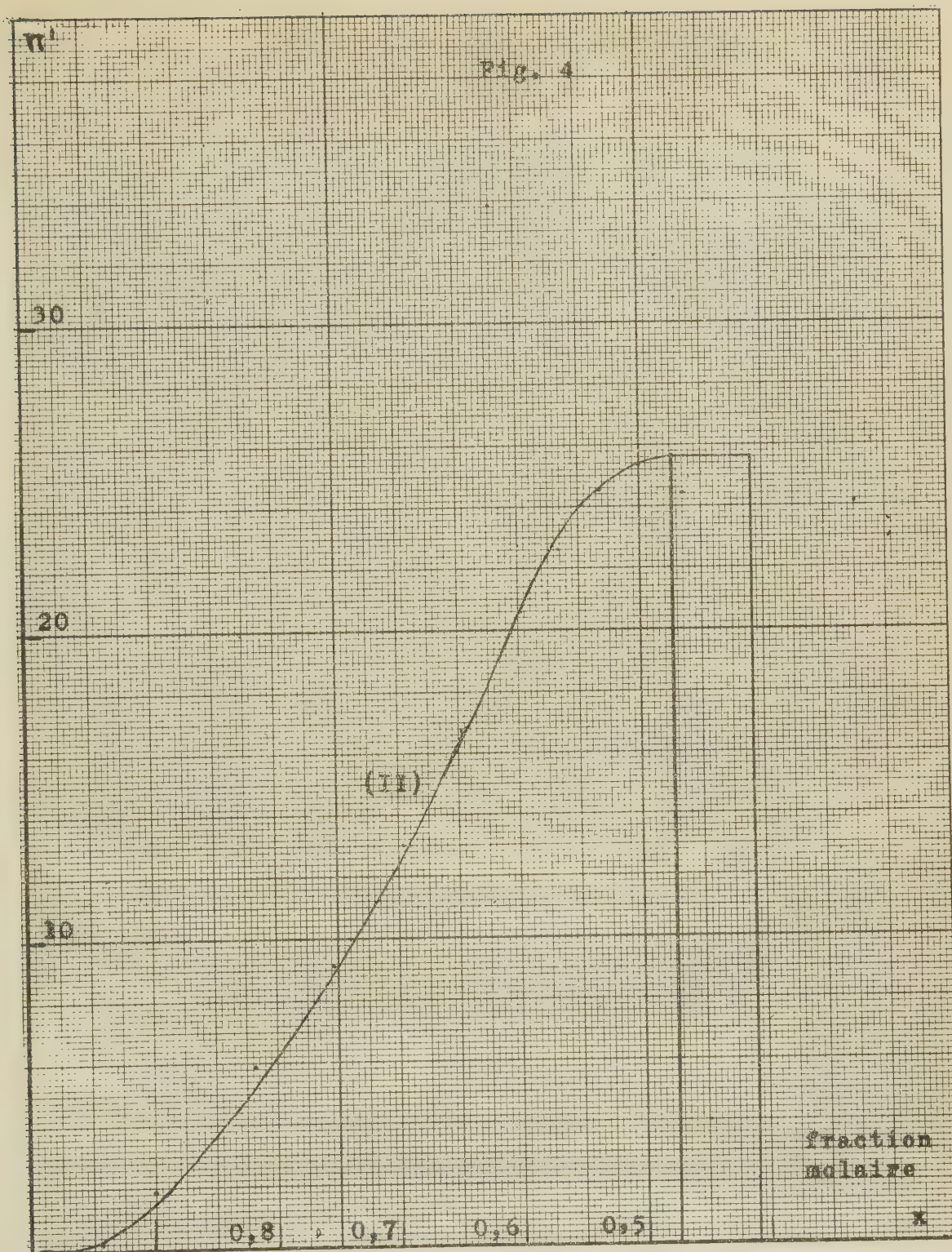
cm ³ d'eau à 200 cm ³ de solution (S)	fraction molaire en pyridine : x	π' % précipité
0	1	0
1,5	0,938	-
5	0,901	1,9
10	0,820	5,9
15	0,752	9,2
20	0,695	13
25	0,645	16,8
30	0,602	20,5
35	0,565	22,5
40	0,531	24,4
45	0,503	25,2
50	0,475	25,5
55	0,453	palier
60	0,412	précipitation de B

On trouve

$$A = \pi' \times \frac{V}{V - v}$$

Soit $A = 25,5 \times \frac{200}{200 - 3}$

$$A = 25,8 \%$$



Apparition du palier de précipitation
 Poids du précipité exprimé en fonction de la fraction
 molaire d'eau ajoutée.

3 - Calcul de la fraction B

L'addition de très grandes quantités d'eau à la solution (S) débarrassée des fractions insolubles : I et A définies précédemment, ne permet pas de récupérer totalement B. Par addition de grandes quantités d'eau, le volume de solvant devient trop important. Une partie du brai reste en solution dans les mélanges très riches en eau.

On conviendra de dire :

$$B = P - (I + A)$$

P est le poids de l'échantillon initial de Brai. Pour l'échantillon de brai envisagé (1)

$$B = 100 - (16,3 + 25,8)$$

$$\boxed{B \approx 58 \%}$$

$$(I = 16,3 \%$$

$$\text{Echantillon (1)) } A = 25,8 \%$$

$$(B = 58 \%$$

Le brai (1) se fractionne donc en 3 groupes bien définis.

La séparation obtenue était si surprenante que l'on devait rechercher immédiatement à reproduire la méthode sur d'autres échantillons.

IV - GENERALISATION

En fait, la méthode de fractionnement précédente a été appliquée à 3 échantillons différents (2 - 3 - 4). Il était donc important de savoir :

- 1 - Si le palier relevé sur la courbe I apparaissait dans d'autres cas.
- 2 - Dans le cas d'une réponse expérimentale positive, si le fractionnement pouvait se faire dans les mêmes conditions que pour le premier échantillon.
- 3 - Enfin si un seul palier se manifestait comme précédemment.

Echantillon (2)

(Tableau (IV) - fig. 5)

fraction molaire en pyridine : x	π (% précipité) courbe (III)	π' (% précipité) courbe (V)
1	0	0
0,938	-	-
0,820	7,5	6
0,695	14,4	12,1
0,602	22,6	16,2
0,531	29,6	21,3
0,475	35,9	24,7
0,431	43	26
	non précipitation	non précipitation
0,394	précipitation de B	précipitation de B

$$A = \frac{\pi' \cdot V}{V - v}$$

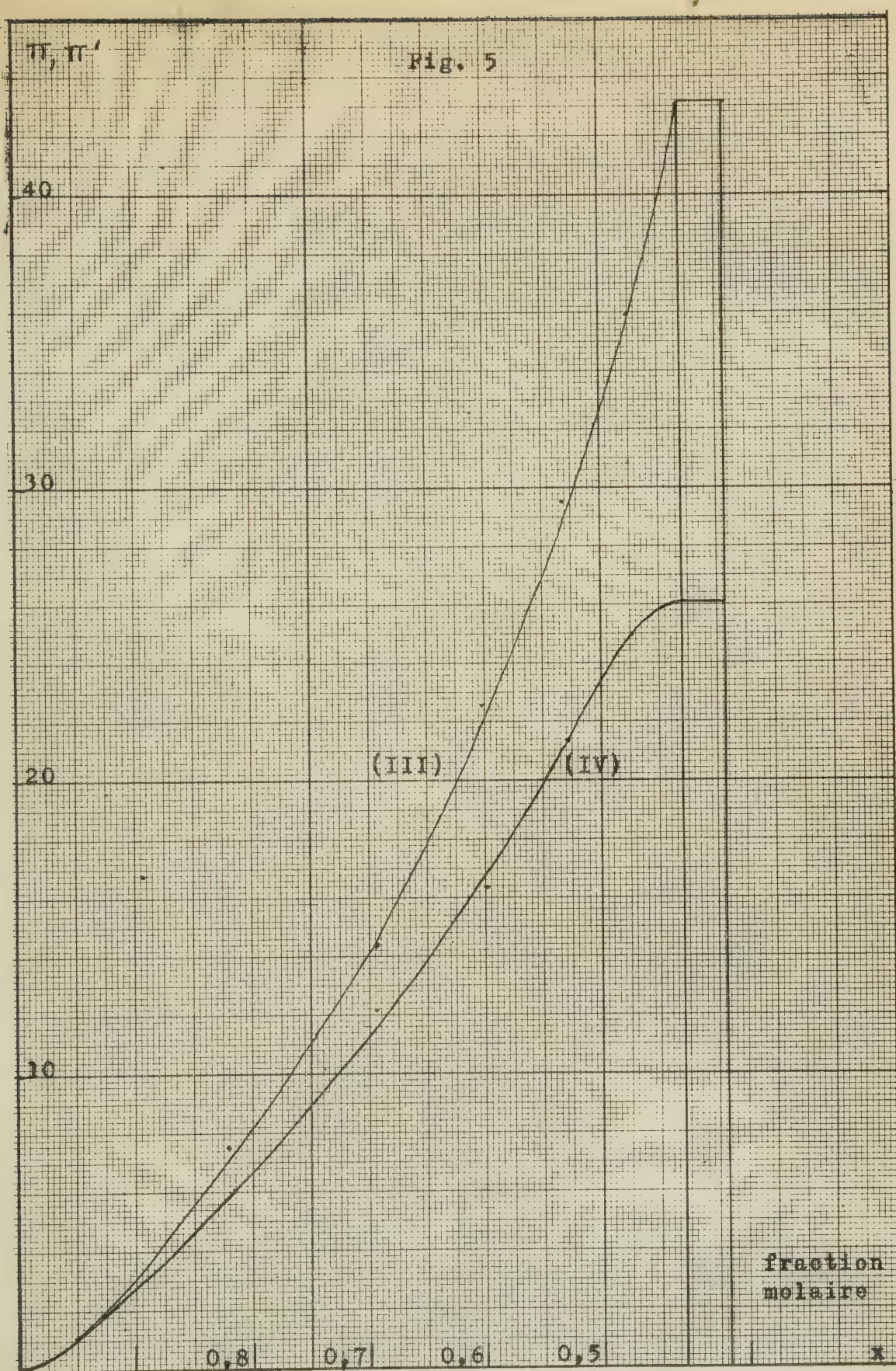
$$\text{ou } A = \frac{26 \cdot 200}{200 - 2,8}$$

Brai (2)

$$(I = 9,6 \%$$

$$) A = 26,3 \%$$

$$(B = 64,1 \%$$



Courbes de précipitation des solutions pyridiniques
Echantillon n° 2

Echantillon (3)

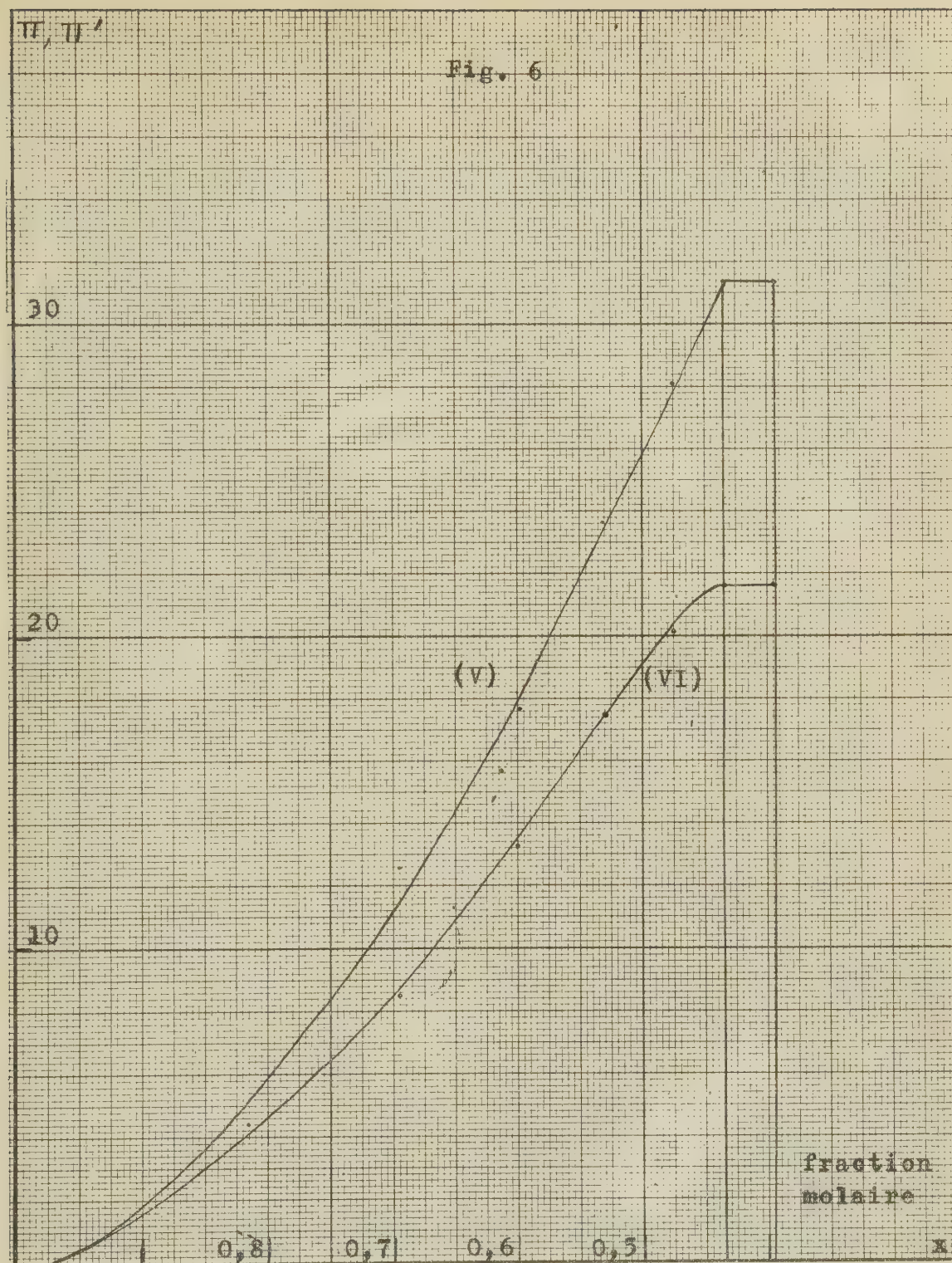
(Tableau (V) - fig. 6)

fraction molaire: pyridine x	π (% précipité) courbe (V)	π' (% précipité) courbe (VI)
1	0	0
0,938	-	-
0,820	-	4,4
0,695	12,7	8,6
0,602	17,7	13,4
0,531	23,7	17,5
0,475	28,2	20
0,431	31,4	21,6
	non précipitation	non précipitation
0,394	précipitation de B	précipitation de B

$$A = \frac{\pi' \cdot V}{V - v}$$

$$\text{ou } A = \frac{21,6 \cdot 200}{200 - 5,3}$$

$$\text{Brai (3)} \quad \left(\begin{array}{l} I = 21 \% \\ A = 22,1 \% \\ B = 57 \% \end{array} \right.$$



Courbes de précipitation des solutions pyridiniques
Echantillon n° 3

Echantillon (4)

(Tableau (VI) - fig. 7)

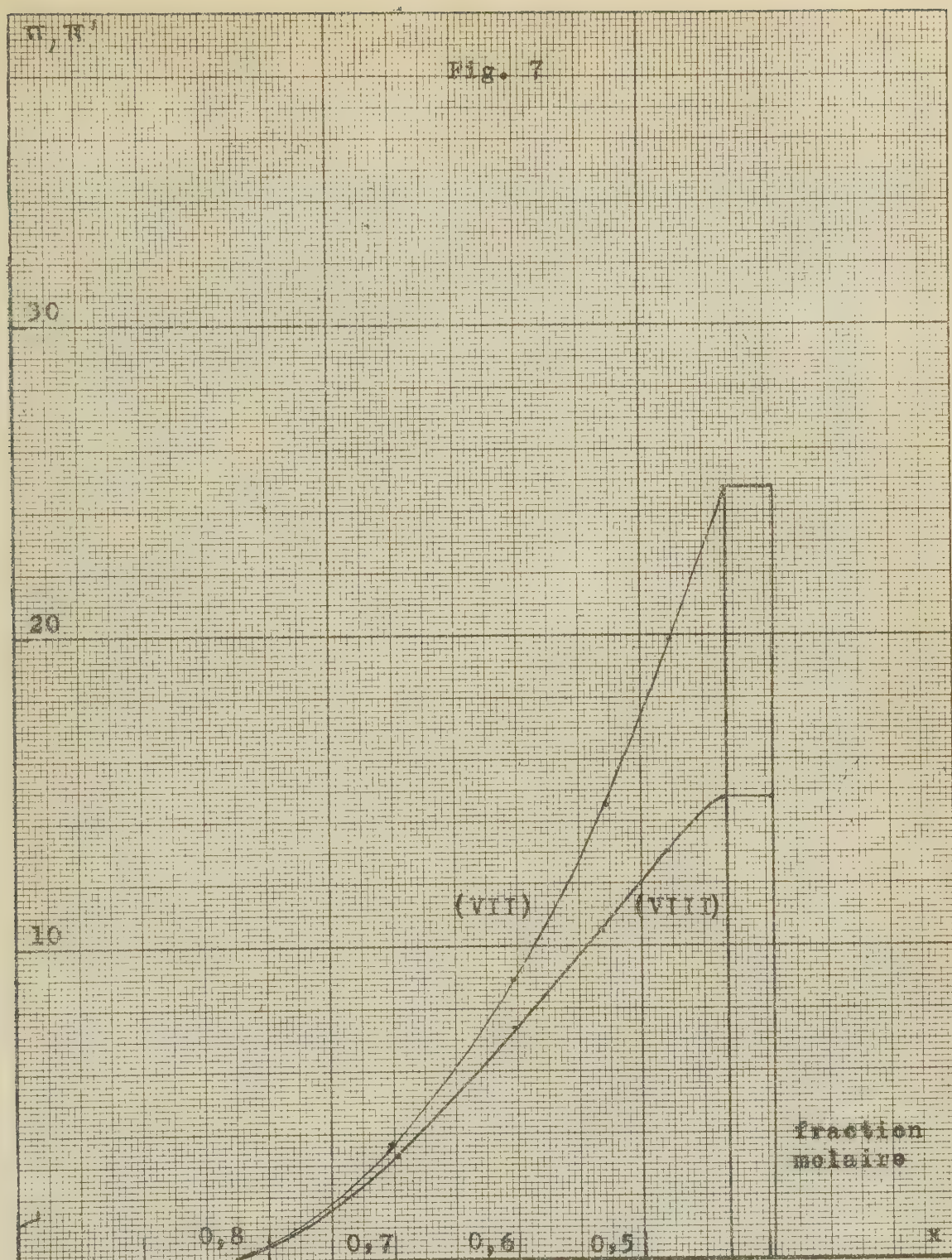
fraction molaire en pyridine : x	π (% précipité) courbe (VII)	π' (% précipité) courbe (VIII)
1	0	0
0,820	-	0,3
0,695	3,75	3,7
0,602	9	7,5
0,531	14,5	10,6
0,475	20	13,2
0,431	24,8	14,7
	non précipitation	non précipitation
0,394	précipitation de B	précipitation de B

$$A = \frac{\pi' \cdot V}{V - v} \quad \text{ou} \quad A = \frac{14,7 \cdot 200}{200 - 0,7}$$

Brai (4)

$$\begin{cases} I = 7,8 \% \\ A = 14,7 \% \\ B = 77,5 \% \end{cases}$$

Fig. 7



Courbes de précipitation des solutions pyridiniques
Echantillon n° 4

Pour chacun des 3 échantillons il est donc possible de définir, dans les mêmes conditions que pour l'échantillon (1) trois fractions que l'on appellera encore I - A et B.

On fera une remarque qui semble être de grande importance : l'abscisse de fin de précipitation de A est sensiblement la même pour les 4 échantillons

$$\underline{\underline{0,431 < x < 0,475}}$$

Puisqu'au moins 4 brais peuvent être fractionnés en groupes A et B, il fallait tenter de montrer que cette différenciation n'était pas fortuite ou particulière à certaines conditions expérimentales adoptées arbitrairement. On rappelle, en effet, que les solutions et précipitations ont été faites dans des conditions particulières de concentration et de température (une démixion, par exemple, peut n'apparaître qu'à des températures bien déterminées).

Des essais ont été reproduits à 25° C et 35° C pour des concentrations initiales de (1/40) et (1/20) entre le poids de brai et celui de la pyridine.

a) Concentration (1/40). Température 25° C

Le rapport initial $\frac{\text{brai}}{\text{pyridine}}$ choisi précédemment était (1/20). On adopte pour cette série de mesures un nouveau rapport (1/40). La concentration est donc diminuée deux fois. On peut espérer que la coprécipitation de la fraction B diminue à mesure qu'augmente la dilution.

L'insoluble I correspond à une extraction totale par la pyridine avec $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ (concentration 1/20). L'introduction d'une quantité croissante de pyridine sur une même quantité initiale de brai conduit à l'obtention d'un insoluble I de plus en plus divisé. Afin d'éviter la présence de particules en suspension dans la solution devant servir aux reprecipitations, on commence par ajouter 20 cm^3 de pyridine pour 1 g de brai. La solution obtenue (S), étendue de pyridine permettra d'obtenir la concentration convenable (1/40).

Dans ces conditions, la précipitation de A pour les échantillons (1) et (2) a donné les résultats suivants (Tableau VII) :

Tableau (VII)

fraction molaire en pyridine : x	π (% précipité) échantillon 1	π' (% précipité) échantillon 2
0,901	1,7	-
0,820	5,3	4,3
0,752	8,3	-
0,696	12,3	9,7
0,645	16,5	-
0,602	18,5	13,9
0,565	20,1	17,4
0,531	23	20,6
0,475	25	-
0,431	pas de précipitation	25,6
	-	pas de précipitation
0,412 - 0,394	précipitation de B	précipitation de B

$$A = \pi \cdot \frac{V}{V - v}$$

Brai (1) A = 25,4 %

Brai (2) A = 25,9 %

Le mode opératoire ne nous permet pas d'obtenir une grande précision dans les résultats. La comparaison faite à des températures différentes est d'autant moins valable que la température est élevée : ceci à cause de l'évaporation du solvant.

Cependant, il faut insister sur le résultat essentiel tiré de ces expériences comparatives. Dans le domaine de température exploré et quel que soit l'échantillon de brai :

- 1) - Le brai peut être divisé en 3 fractions I.A.B.
L'existence de ces 3 fractions a été montrée dans 4 cas.
- 2) - Entre les précipitations de A et de B apparaît un palier analogue dans tous les cas. Les abscisses des deux points extrêmes du segment horizontal sont sensiblement les mêmes aux erreurs d'expérience près.
- 3) - L'existence des 3 groupes du brai ne semble pas due à l'emploi de conditions opératoires particulières, puisque le changement de concentration et de température conduisent aux mêmes résultats.

A ce stade des observations expérimentales, il a paru normal de tenter de découvrir les raisons de la différenciation entre les deux groupes solubles A et B.

TABLEAU RECAPITULATIF

Echantillon			Brai 1	Brai 2	Brai 3	Brai 4
Abscisse de fin de précipitation de A			0,475	0,431	0,431	0,431
Abscisse du début de précipitation de B			0,412	0,394	0,394	0,394
I			16,3	9,6	21	7,8
A	T = 25°C	C = 1/20	25,8	26,3	22,1	14,7
		C = 1/40	25,4	25,9	-	-
	T = 35°C	C = 1/20	26	-	23,2	-
B	T = 25°C	C = 1/20	58	64,1	57	77,5
		C = 1/40	58,3	64,5	-	-
	T = 35°C	C = 1/20	57,7	-	55,8	-

: 2ème partie :

DIFFERENCIATION ENTRE DEUX FRACTIONS SOLUBLES

Les résultats précédents ont montré que la précipitation par l'eau des solutions pyridiniques de brai n'était pas continue. Le domaine d'interruption de cette précipitation permet de scinder la partie du brai soluble dans la pyridine en deux fractions, dont l'une est pulvérulente (A), l'autre goudronneuse (B).

Il a paru nécessaire de rechercher la raison de cette discontinuité dans la précipitation. Celle-ci se traduit graphiquement par un segment horizontal sur la courbe représentant la variation du poids de précipité avec la quantité relative d'eau ajoutée. L'origine du segment horizontal a pour abscisse $x = (0,431 - 0,475)$. (C'est la fin de précipitation de A).

Cette constatation expérimentale amène assez naturellement à différencier les mélanges eau-pyridine en deux groupes :

- mélanges S_1	x pyr. $< 0,431$
- mélanges S_2	x pyr. $> 0,475$

Si l'on considère le brai comme un ensemble complexe, la solution mixte brai + pyridine + eau sera assimilée à un système ternaire pour lequel les phénomènes observés peuvent être imputés, soit :

- 1) - au solvant (qu'il s'agisse de S_1 ou S_2)
- 2) - au brai
- 3) - au système monophasé brai + pyridine + eau considéré dans son ensemble.

Bien qu'il semble plus logique d'adopter la troisième hypothèse, il est plus simple, expérimentalement, d'orienter les premières expériences sur l'étude du solvant, puis du brai. Pour l'étude du système brai + pyridine + eau, il sera probablement utile de posséder les renseignements donnés par des observations plus simples.

C'est ce plan qui a été adopté.

I - SYSTEME EAU-PYRIDINE

On pouvait donc imaginer que la séparation entre les groupes A et B était due à une différenciation entre les deux solvants S_1 et S_2 . Cette hypothèse pouvait être confirmée ou infirmée par l'étude physico-chimique du système binaire monophasé eau-pyridine.

DEHN⁽²³⁾ mentionne que "certains corps organiques "sont beaucoup plus solubles dans un mélange eau-pyridine "que dans l'un ou l'autre des solvants". D'après lui, le maximum de solubilité dans le mélange des 2 solvants serait dû à la formation d'hydrates de pyridine $C_5H_5N, n OH_2$.

L'étude bibliographique des propriétés physico-chimiques des mélanges eau-pyridine a permis de faire le point de l'état actuel de la connaissance des équilibres liquide-solide⁽²⁴⁾, liquide-vapeur⁽²⁵⁾, des tensions superficielles⁽²⁶⁾, de la conductibilité électrique⁽²⁷⁾, des diagrammes X⁽²⁸⁾, de l'absorption dans le domaine I.R.⁽²⁹⁾. Il n'est pas possible d'arriver à une conclusion générale à partir de ces données.

Seul le diagramme des volumes molaires partiels que nous avons établi à partir des données expérimentales⁽³⁰⁾ présente une anomalie.

Soient :

n_1 : nombre de molécules de pyridine

n_2 : nombre de molécules d'eau

x_1 : fraction molaire en pyridine

x_2 : fraction molaire en eau

M_1 : masse moléculaire de la pyridine

M_2 : masse moléculaire de l'eau

d : densité des mélanges eau-pyridine (25° C)

V : volume moléculaire $V = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d}$

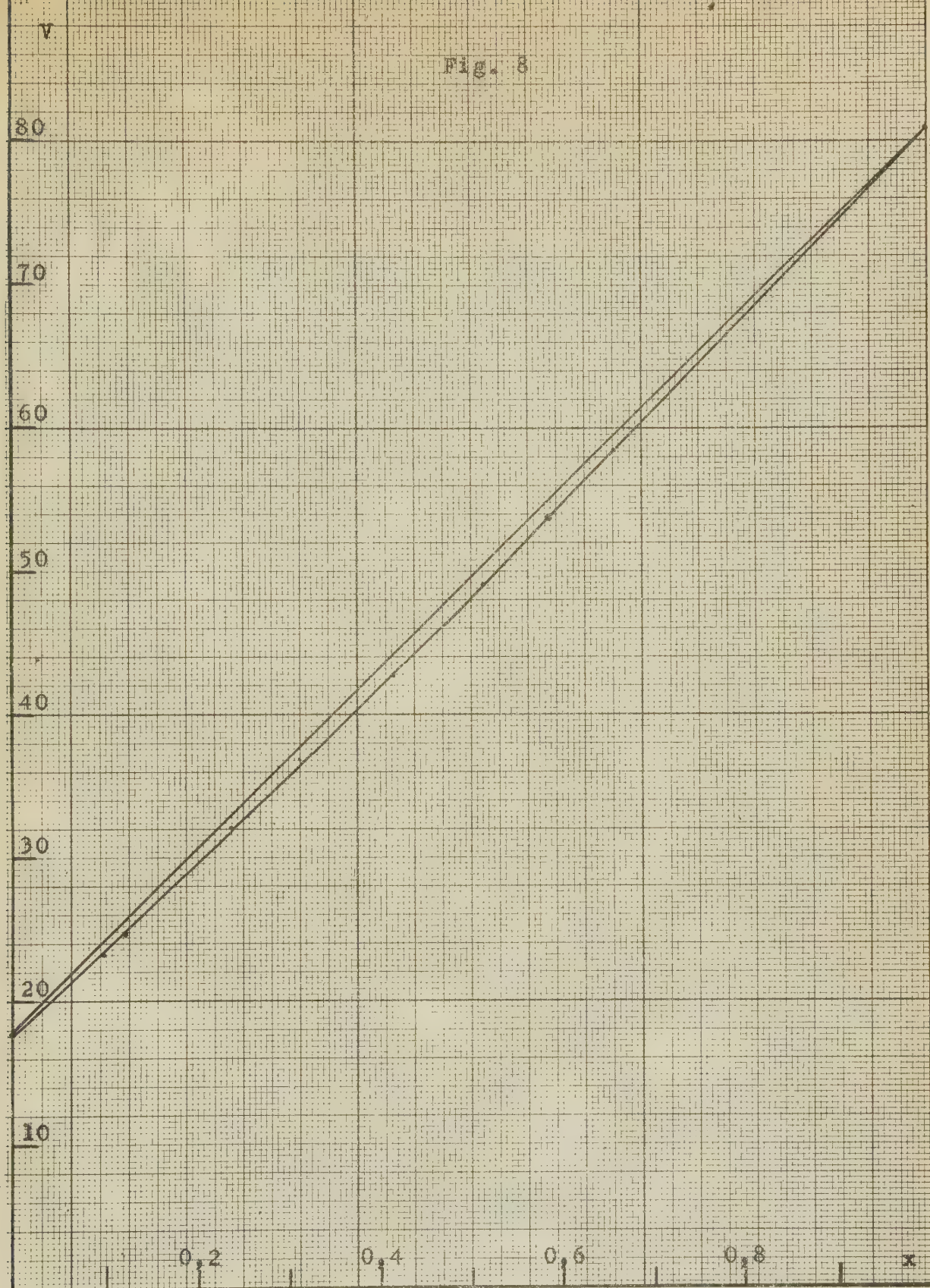
$\bar{V}_1$: volume molaire partiel de la pyridine

$\bar{V}_2$: volume partiel de l'eau

La densité d est mesurée pour des mélanges de différentes concentrations molaires.

On trace la courbe V en fonction des fractions molaires x_1 et x_2 (fig. 8). Les volumes molaires partiels pour chaque constituant correspondent au point d'intersection des tangentes à la courbe avec les axes d'ordonnées, ceci pour chaque fraction molaire.

L'interaction des 2 solvants est manifeste. Mais il est impossible de tracer les tangentes même avec une très médiocre précision. C'est pourquoi nous avons dû utiliser une construction graphique supplémentaire qui nous a permis de tracer facilement les tangentes et d'avoir une bonne précision sur la valeur des volumes partiels molaires ⁽³¹⁾ (fig. 11).



Système eau-pyridine
Courbe des volumes molaires

TABLEAU (IX)

n_1	n_2	x_1	x_2	$x_1 M_1 + x_2 M_2$	d	$V = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d}$	Ecart entre droite et courbe
0	5,555	0	1	18	0,99707	18,05	0
0,063	5,273	0,0174	0,9826	19,06	0,99838	19,09	0,05
0,126	4,992	0,0270	0,9730	19,65	0,99937	19,66	0,08
0,251	4,452	0,0561	0,9439	21,42	1,00019	21,41	0,15
0,323	4,136	0,0724	0,9276	22,41	1,00166	22,37	0,22
0,379	3,886	0,0890	0,9110	23,42	1,00267	23,37	0,26
0,450	3,578	0,1117	0,8883	24,81	1,00257	24,74	0,31
0,531	3,222	0,1644	0,8356	28,02	1,00281	27,94	0,42
0,633	2,766	0,1867	0,8133	29,38	1,00329	29,28	0,47
0,727	2,363	0,2350	0,7650	32,33	1,00311	32,22	0,55
0,751	2,256	0,2497	0,7503	33,22	1,00282	33,12	0,59
0,841	1,861	0,3110	0,6890	36,97	1,00208	36,89	0,66
0,950	1,385	0,406	0,594	42,76	0,99967	42,76	0,75
1,038	1	0,507	0,493	48,92	0,99616	49,10	0,74
1,089	0,776	0,583	0,417	53,55	0,99307	53,92	0,69
1,131	0,590	0,657	0,343	58,07	0,98971	58,67	0,58
1,190	0,328	0,789	0,219	65,87	0,98467	66,89	0,33
1,255	0	1	0	79	0,97803	80,77	0

Soit une courbe AQB déterminée par points tels que O (fig. 9).

Projetons OP en O'P' de telle sorte que $OP = O'P'$. En opérant de même pour tous les points de AQB, on détermine une 2e courbe A'Q'B' transformée de AQB. Soit OC une tangente en un point quelconque de AQB, O'C' la tangente correspondante à la courbe A'Q'B'. On démontre que : $BC = B'C'$.

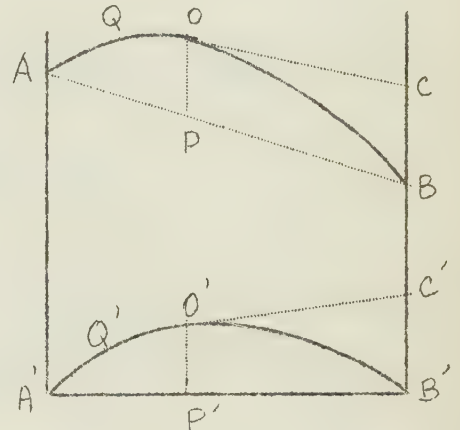


fig 9

Démonstration

Par translation amenons O' en O donc P' en P et traçons les deux sécantes ODC et OD'C' (fig. 10).

Par définition on a :

$$D'E' = DE \text{ donc}$$

$$DD' = EE' \quad (A)$$

Considérons d'autre part les triangles semblables OCC' et ODD', on a :

$$\frac{OC'}{OD'} = \frac{OC}{OD} = \frac{CC'}{DD'} \quad (B)$$

On a également

$$\frac{OC'}{OD'} = \frac{PB}{PE} \quad (C)$$

puisque OP, D'E, C'B sont parallèles.

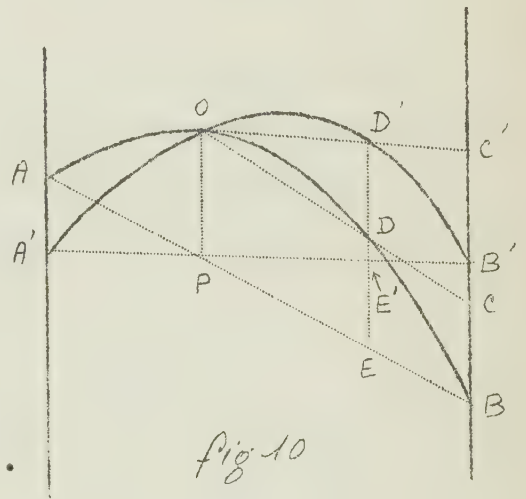


fig 10

Les triangles semblables PBB' et PEE' donnent :

$$\frac{PB'}{PE'} = \frac{PB}{PE} = \frac{BB'}{BE'} \quad (D)$$

On déduit de (B) et (D) en utilisant l'égalité (C)

$$\frac{CC'}{DD'} = \frac{BB'}{EE'} \text{ et comme } DD' = EE' \text{ d'après (A)}$$

$$CC' = BB' \text{ ou } CC' + CB' = BB' + CB'$$

$$\text{Soit } \underline{B'C'} = \underline{BC}$$

La démonstration faite pour les sécantes sera vraie à la limite, c'est-à-dire pour les tangentes OC et OC'.

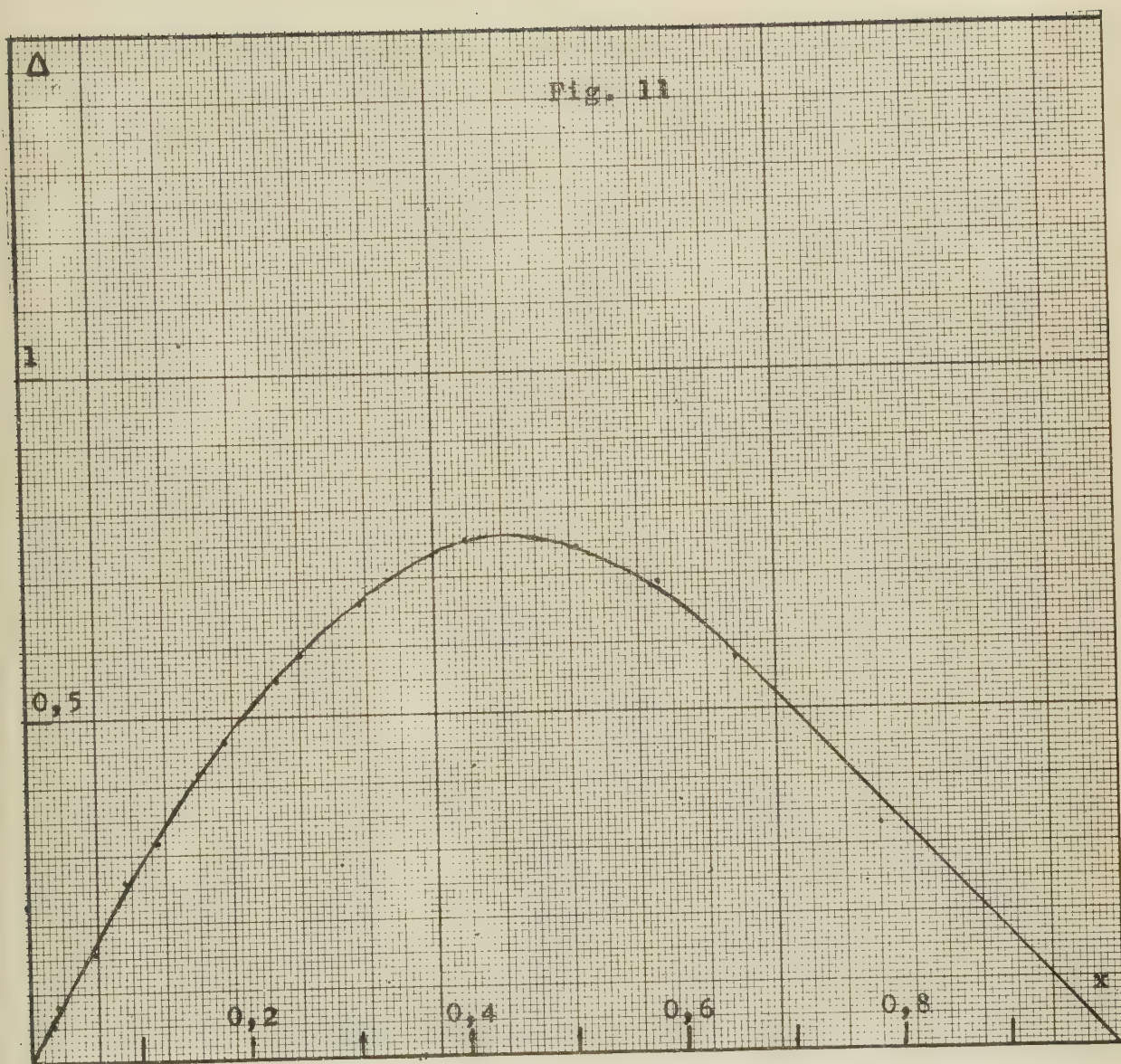
Il est possible de multiplier les longueurs telles que PO par un nombre k, ce qui permet d'augmenter le rayon de courbure. Il suffira ensuite de diviser par k les ordonnées des points de rencontre des tangentes avec les axes.

La longueur du segment PO est exactement connue. En effet, l'ordonnée de O est donnée par la valeur expérimentale du volume molaire, celle de P est donnée sans erreur puisque APB est une droite déterminée par des volumes molaires des corps purs.

Les longueurs telles que B'C' (fig. (9)), multipliées par la fraction molaire donnent directement les écarts entre le volume molaire partiel et la droite théorique.

Δ_1 pour la pyridine

Δ_2 pour l'eau

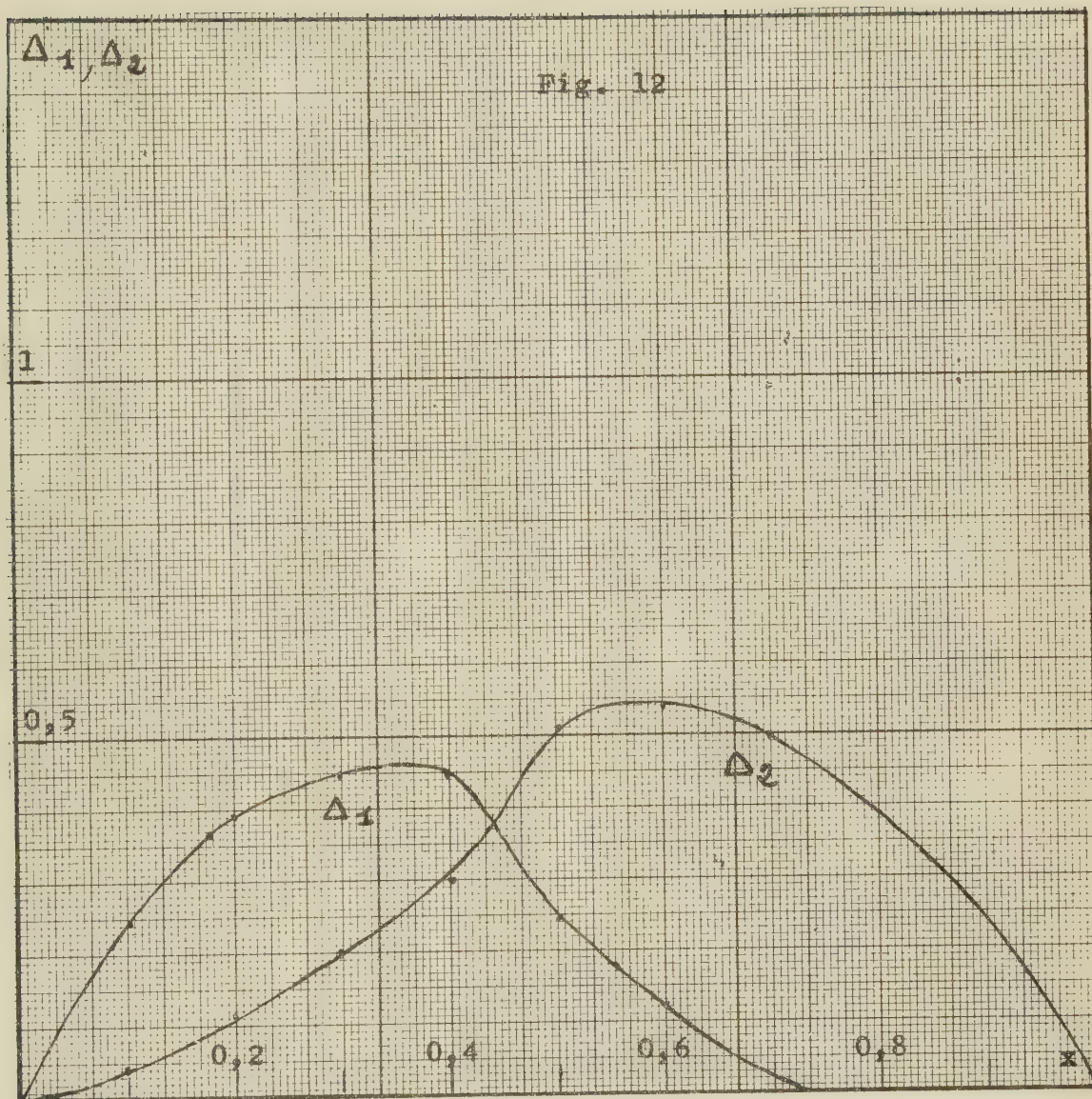


Systeme eau-pyridine
Volums molaires partiels

Tableau (X)

x_1	:	x_2	:	Δ_1	:	Δ_2
0	:	1	:	0	:	0
0,1	:	0,9	:	0,246	:	0,036
0,2	:	0,8	:	0,390	:	0,112
0,3	:	0,7	:	0,447	:	0,210
0,4	:	0,6	:	0,448	:	0,303
0,5	:	0,5	:	0,240	:	0,510
0,6	:	0,4	:	0,120	:	0,536
0,7	:	0,3	:	0	:	0,501
0,8	:	0,2	:	-	:	-
0,9	:	0,1	:	-	:	-
1	:	0	:	-	:	0

Une contraction résulte du mélange eau-pyridine.
 La figure 12 indique la part de chacun des constituants
 à ce phénomène.



Ecart entre les volumes molaires partiels
théoriques et pratiques
1 pyridine 2 eau

Pour une fraction molaire comprise entre 0,42 et 0,44 en pyridine, l'interaction est la même pour les deux corps. Ce sont sensiblement les abscisses qui caractérisent la fin de la précipitation de A dans le chapitre précédent.

En deçà de ces valeurs la pyridine est responsable de la contraction, au delà c'est l'eau.

Mais une telle constatation est faite en dehors du brai. Rappelons que pour un corps A_0 dissous dans la phase liquide homogène, le solvant ne doit pas être considéré comme eau + pyridine, le solvant de A_0 est bien eau + pyridine + A_1 + A_n (corps dissous). Il apparaît donc trop simpliste de vouloir considérer le mélange pyridine + eau comme le solvant de chacun des n corps (très nombreux) dissous dans la phase liquide.

II - ETUDE COMPARATIVE DES FRACTIONS A et B

1) - Etude de la solubilité du brai dans les mélanges eau-pyridine

La séparation entre A et B peut être due à une discontinuité dans la solubilité du brai vis-à-vis des mélanges eau-pyridine.

Les résultats acquis par la méthode de précipitation ont permis d'identifier, pour les quatre brais envisagés, un mélange eau-pyridine de fraction molaire $x = 0,43$ qui élimine B coprécipité.

A doit être insoluble dans les mélanges tels que $x < 0,43$. On peut ainsi considérer, théoriquement, deux groupes de solvants S_1 et S_2 : (fig.13).

a) - quelle que soit la quantité d'eau pourvu que $x < 0,43$, tous les solvants S_1 employés en quantité suffisante doivent tendre à extraire totalement B : branche OBR.

b) - de même tous les solvants S_2 ($x > 0,43$) dissoudraient à limite d'extraction la somme : A + B : (branche RQP).

L'expérience a montré qu'à partir du point R, les extractions tendent à être totales -branche RP - En deçà - branche OR - il n'est pas possible de représenter la dissolution totale.

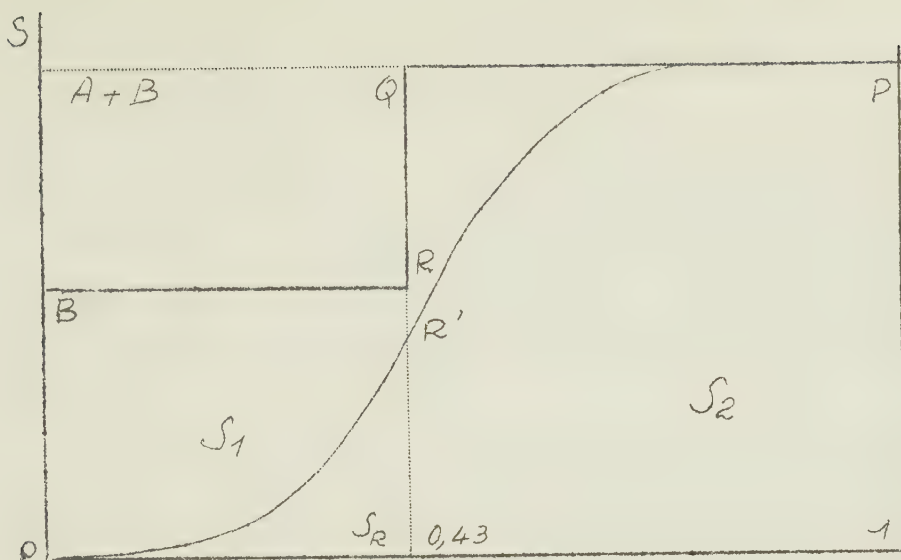


fig. 13

Etablissons pour le brai (1) les courbes $S = f(x)_V$ pour $V = 1.000 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $V = 3.000 \text{ cm}^3/\text{g}$ (fig. 14) courbes I et II. Il ne s'agit pas ici de déterminer pour chaque mélange eau-pyridine la limite supérieure de solubilité propre à un solvant, mais de comparer, en fonction des fractions molaires, les quantités de brai extraites d'échantillons initiaux identiques. Le volume $V = 3.000 \text{ cm}^3/\text{g}$, volume expérimental maximum, ne permet pas d'atteindre la limite d'extraction et d'autant moins que x tend vers zéro (eau pure). Les courbes I et II (fig. 14) présentent un point d'inflexion. Aussi pour des mélanges riches en eau ($x < 0,4$), les points expérimentaux ont une ordonnée inférieure à l'ordonnée théorique.

Soit ΔS cette différence.

La quantité S est une somme $(\Delta S_1) + (\Delta S_2)$:

1) - ΔS_1 apparaît lorsque le solvant n'est pas suffisamment riche en pyridine pour que V puisse être considéré comme voisin de V_{00} (Volume correspondant à l'extraction totale).

2) - ΔS_2 est dû à l'impossibilité de dissoudre les fractions solubles, même après plusieurs jours d'agitation énergique. Lorsque la quantité relative d'eau est importante, l'agglomération par B perturbe totalement l'extraction. L'observation de ce phénomène est manifeste sur les courbes I - II - III - IV - V - fig. 14 et 15.

L'ordonnée des points expérimentaux diffère d'autant plus de celle de R que l'abscisse est petite, (fig. 13). Cette observation est valable pour les quatre échantillons étudiés.

Lorsque l'abscisse des points expérimentaux atteint la valeur correspondant au dernier solvant capable d'extraire seulement B, on atteint S_R . Il sera intéressant de déterminer pour ce solvant le volume V_{00} à l'aide d'une courbe $S = f(V)_x = 0,43$. Lorsque $V = V_{00}$ on peut conclure que $\Delta S_1 = 0$. De tout le graphique fig. 13, le point R est évidemment celui qui présente le plus d'intérêt. Si l'on peut montrer que R' (point expérimental) est identique à R (point théorique) on aura en effet montré que la méthode de précipitation et la méthode de dissolution conduisent au même résultat essentiel : séparation de A et de B.

Tableau (XI)

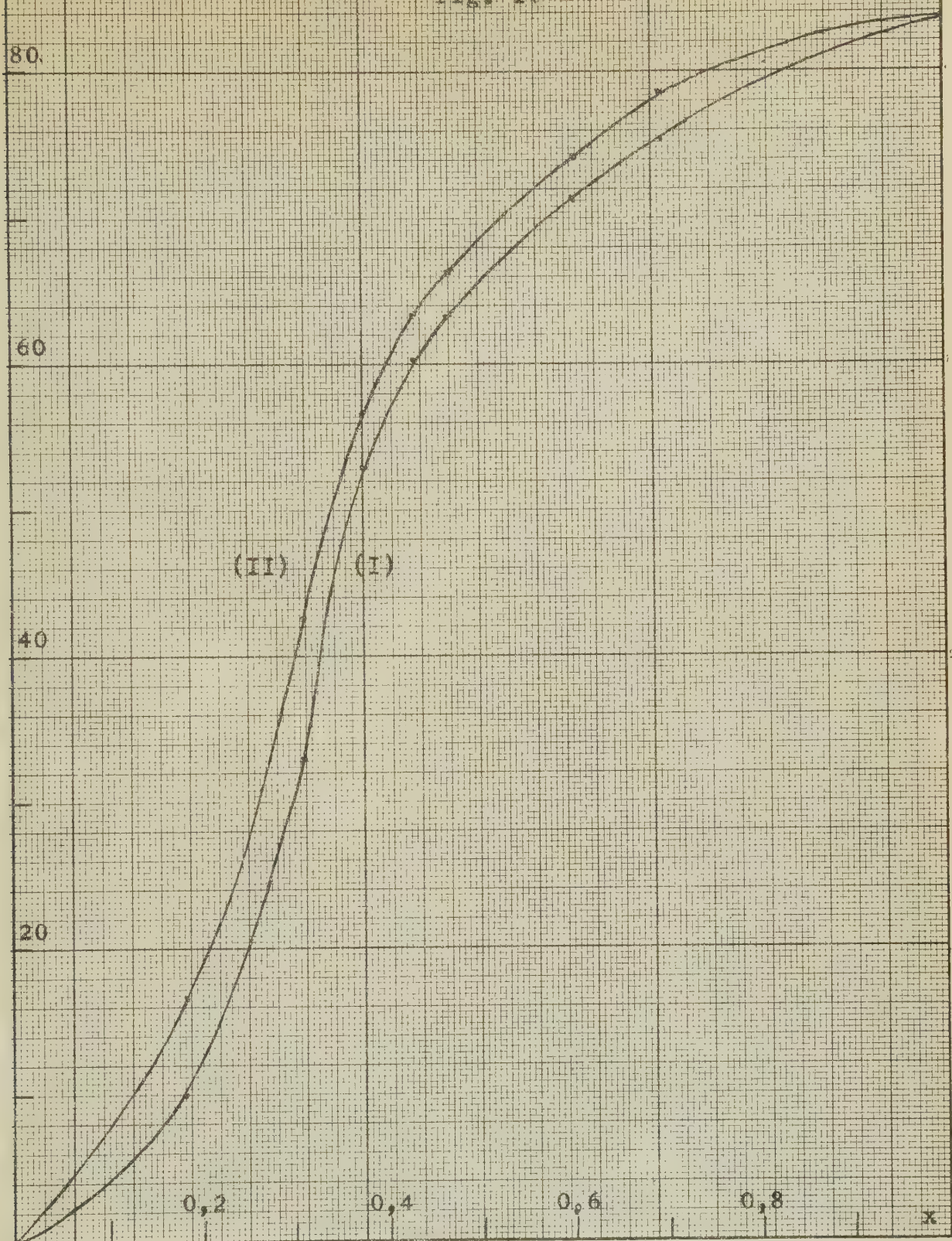
fraction molaire en pyridine	Brai (1)		Brai (2)	Brai (3)	Brai (4)
x	1000 ^{cm³} /g	3000 ^{cm³} /g	1000 ^{cm³} /g	1000 ^{cm³} /g	1000 ^{cm³} /g
0	0	0	0	0	0
0,185	10	16,5	14,5	8,8	38
0,313	32,7	42,5	37,3	38,8	65,2
0,362	52,6	56,3	-	-	-
0,431	60	63,2	60,5	54	80,4
0,475	63,3	66	65,4	61,8	84,4
0,602	71	74	80,1	70	87,6
0,696	75,2	78,4	-	-	-
1	83,7	83,7	90,4	79	92,2

Entre les cas où il n'est pas possible d'atteindre expérimentalement la limite d'extraction par un solvant donné, il est nécessaire de distinguer :

1) - ceux où l'extraction est extrêmement longue et même quelquefois impossible pour des raisons mécaniques : occlusions de particules solubles dans des agrégats insolubles.

% Brai dissous

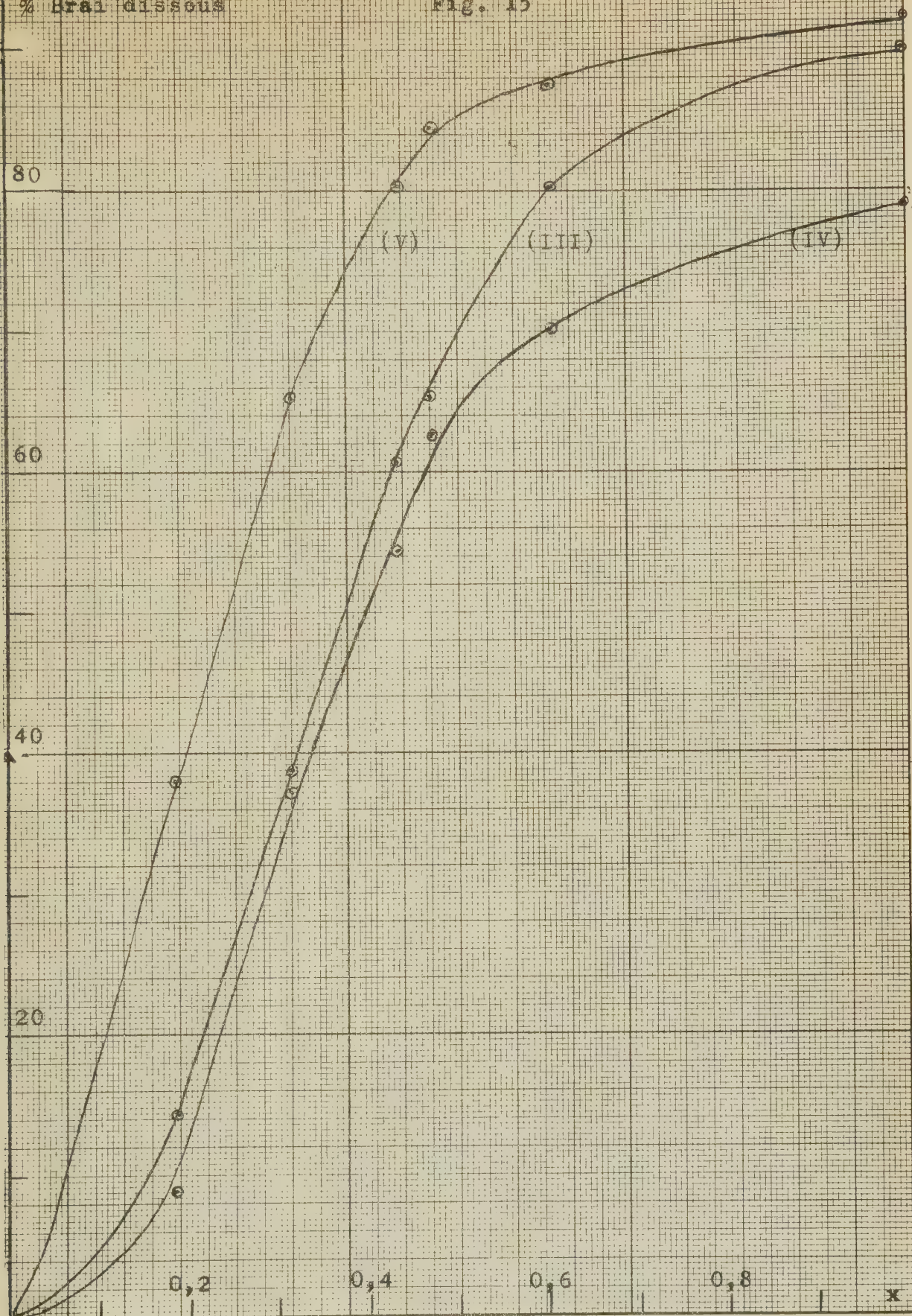
Fig. 14



Solubilité du brai dans les mélanges eau-pyridine
exprimée en fonction de la fraction molaire en eau

Courbe I $V = 1000 \text{ cm}^3/\text{g}$

Courbe II $V = 2000 \text{ cm}^3/\text{g}$



Solubilité des brais dans les mélanges eau-pyridine.
exprimée en fonction de la fraction molaire en eau

Courbe III : Brai (2)

Courbe IV : Brai (3)

2) - Ceux où l'extraction ne serait possible que par un volume tel de solvant qu'une erreur énorme apparaîtrait sur le poids d'insoluble : celui-ci ne se séparant pas du liquide même par centrifugation à très grande vitesse.

Dans le second cas, il est possible de calculer la limite d'extraction par une méthode d'extrapolation. Des travaux parallèles effectués dans le même laboratoire ont montré ⁽³²⁾ que la dissolution du brai dans un solvant était bien représentée par la relation :

$$S = \frac{S_0 V}{V + K}$$

S : quantité dissoute dans le volume V

S₀ : limite de solubilité

K : constante caractéristique du solvant

Le tableau (XII) ne comprend aucune valeur de $V < 1.000 \text{ cm}^3/\text{g}$ puisqu'avec une faible quantité de solvant, la concentration de la solution est trop grande pour qu'elle soit considérée par la suite comme un bon solvant (des deux points de vue de la solubilité et de la vitesse d'extraction). En effet, même pour $x = 0,43$ le brai a encore tendance à s'agglomérer quelque peu. Le volume V est, d'autre part, toujours inférieur à 2.000 ou 3.000 cm^3/g . La fraction insoluble dans ces conditions est faible et l'erreur sur sa pesée est d'autant plus grande qu'il est difficile de récupérer cet insoluble.

Tableau (XII)

Brai	$v_{cm^3/g}$	S	% S_0	% B
1	1.000	0,60	64	58
	3.000	0,63		
2	1.000	0,60	68	64
	2.000	0,64		
3	1.000	0,54	62	57
	2.000	0,58		
4	1.000	0,80	84	77,5
	2.000	0,82		

Les difficultés de manipulation, dues en particulier aux grands volumes de solvant utilisés pour de faibles poids de brai initial, ne permettent pas d'obtenir une identité parfaite entre S_0 et B.

L'examen des solutions au microscope montre la présence de très nombreuses particules non centrifugeables, même à la vitesse de rotation de 10.000 tours/minute. La limite théorique S_0 , ainsi déterminée, est donc supérieure à la valeur vraie de la limite de solubilité B_0 . Au contraire, la fraction B, déduite de la valeur expérimentale de A (obtenue par précipitation) est certainement inférieure à B_0 .

La fraction A n'est pratiquement jamais débarrassée de la totalité de ΔB qui a coprécipité.

$$\text{On aurait : } B < B_0 < S_0$$

ou

$$\begin{array}{l} B_0 - B = \Delta - b \\ S_0 - B_0 = \Delta - b' \end{array} \quad \underline{S_0 - B = \Delta b = \Delta b'}$$

La quantité $(\Delta b + \Delta b')$ représente la somme des erreurs expérimentales. (4 % $(\Delta b + \Delta b') < 6 \%$).

En conséquence, le mélange eau-pyridine $x = 0,43$ pourrait donc théoriquement solubiliser une fraction B_0 comparable à celle que l'on obtiendrait dans les conditions théoriques de précipitation.

L'examen comparatif de la courbe expérimentale d'extraction du brai par les mélanges eau-pyridine et de la courbe théorique OBRQP (fig. 13) montre que :

- pour $x < S_R$ aucune comparaison n'est permise
- pour $x = S_R$ ($R' \longrightarrow R$) il est possible d'extraire la fraction B.
- pour $x > S_R$ les extractions tendent à être totales (Extraction de A + B).

La méthode de dissolution et la méthode de précipitation conduisent au même résultat essentiel : séparation de A et B.

2) Analyse élémentaire des fractions A et B

a) - Obtention des fractions

La fraction A s'obtient par précipitation des solutions pyridiniques. Il n'est pas possible expérimentalement d'isoler B en précipitant par l'eau. Les volumes de solvant deviennent très importants et une partie de B reste dissoute dans le grand volume de solution.

Pour isoler B, deux méthodes ont été proposées :

1ère méthode

La transformation de la pyridine en chlorhydrate (très soluble dans l'eau, comme le benzène, permettront, après plusieurs extractions, d'obtenir B en solution benzénique. Ce dernier peut s'éliminer par distillation sous pression réduite. B est alors obtenu sous forme d'une masse très visqueuse. L'acide chlorhydrique pouvant réagir sur certains composants du brai, une seconde méthode a été préférée :

2ème méthode

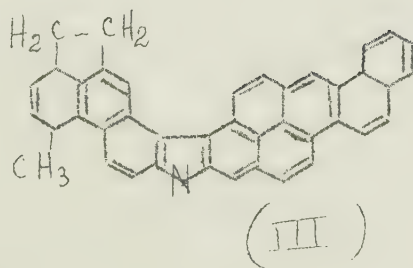
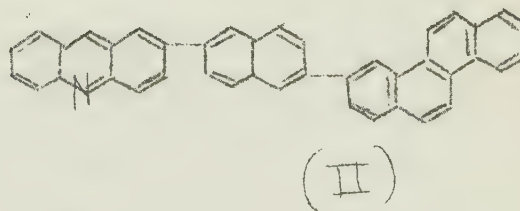
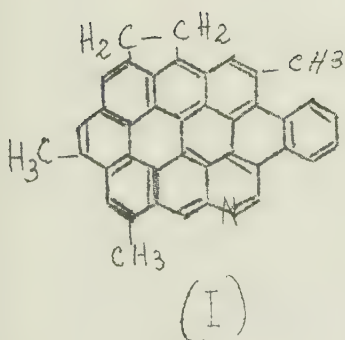
Un excès d'eau est ajouté à la solution pyridinique. On distille sous pression réduite - 20 mm - (atmosphère d'azote) et à la température de 20° C. L'azéotrope positif eau-pyridine s'élimine. L'excès d'eau permet à la fois d'éliminer totalement la pyridine et d'obtenir comme résidu une émulsion jaune. L'addition d'électrolyte permet de flocculer B. Avec NaCl on le recueille en grains jaune-brun qu'on lave abondamment à l'eau distillée.

L'addition d'une goutte de solvant organique (benzène, acétone...) transforme ces grains secs en une masse goudronneuse. La transformation est si rapide qu'elle a lieu dès l'approche des vapeurs de solvant. Cette méthode, préférable à tout point de vue à la première, permet d'isoler B en grains, ce qui est impossible dans l'extraction par solvant où l'on obtient des goudrons.

b) - Analyse élémentaire

L'étude du rapport $\frac{C \%}{H \%}$ permet de se rendre compte de l'aromaticité du brai. Des études faites par WOOD et PHILIPS⁽³³⁾, DICKINSON⁽³⁴⁾ et GREEN⁽³⁵⁾ ont montré la grande condensation des molécules du brai.

WOOD et PHILIPS ont proposé pour des fractions extraites au benzène les structures (I), (II), (III) correspondant au composé $C_{41} H_{15} N$.



Les pourcentages de carbone, hydrogène, azote ont été déterminés pour les fractions A et B des différents brais (Tableau XIII). Le rapport $\frac{C \%}{H \%}$ est légèrement plus élevé pour A que pour B. L'une et l'autre des fractions sont très riches en produits aromatiques. L'analyse globale de A et B ne permet pas de déceler une différence structurale essentielle.

Tableau (XIII)

Brai		carbone	hydrogène	azote	C%/H%
		%	%	%	
1	A	90,40	4,50	1,73	20,0
	B	89,90	5,40	1,05	16,6
2	A	90,15	4,35	1,96	20,7
	B	87,30	4,75	1,40	18,3
3	A	90,80	4,45	2,00	20,4
	B	-	-	-	-
4	A	85,75	6,20	1,60	13,8
	B	85,30	6,45	1,60	13,2

Toutefois il n'est pas exclu que les molécules de A aient des structures très condensées (type coronène (I)) et que les molécules de B soient du type fulminène (III) et même que ses groupes aromatiques soient reliés entre eux par des liaisons simples (type biphényle (II) par exemple⁽³³⁾).

Remarque

Il faut déjà remarquer que les brais 1 - 2 - 3 considérés comme bons agglomérants par leurs fabricants et leurs utilisateurs présentent un rapport $\frac{C \%}{H \%}$ voisin de 20. Pour le brai 4, considéré comme de mauvaise qualité, $\frac{C \%}{H \%}$ est beaucoup plus faible et égal à 13.

Les essais classiques de brai ont été effectués préalablement sur chaque échantillon par le Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France.

3) - Examen en spectographie I.R.

Connaissant fort bien l'inefficacité de l'analyse qualitative des mélanges complexes contenant des composés aromatiques par la méthode d'absorption dans le domaine infra-rouge, nous avons cependant jugé utile de connaître le spectre obtenu dans les fractions globales A et B. L'emploi du même solvant est indispensable. Nous avons choisi le chloroforme malgré sa forte polarité et les propriétés de son hydrogène mobile. Il est en effet parmi les meilleurs solvants du brai. Rappelons que A contient des fractions très peu solubles.

On peut signaler ici une remarque intéressante faite plusieurs fois au cours de ce travail : des fractions solubles dans un solvant S en présence d'un ensemble de composés du brai, deviennent pratiquement insolubles après le retrait d'une partie des corps dissous.

MM. PARIAUD et DUFOUR avaient déjà remarqué sur les parties les moins solubles du brai, qu'une fois fractionnées, on pouvait obtenir avec chacune d'elles une concentration importante dans un solvant tel que CS_2 . Ce dernier était resté sans action sur l'ensemble initial.

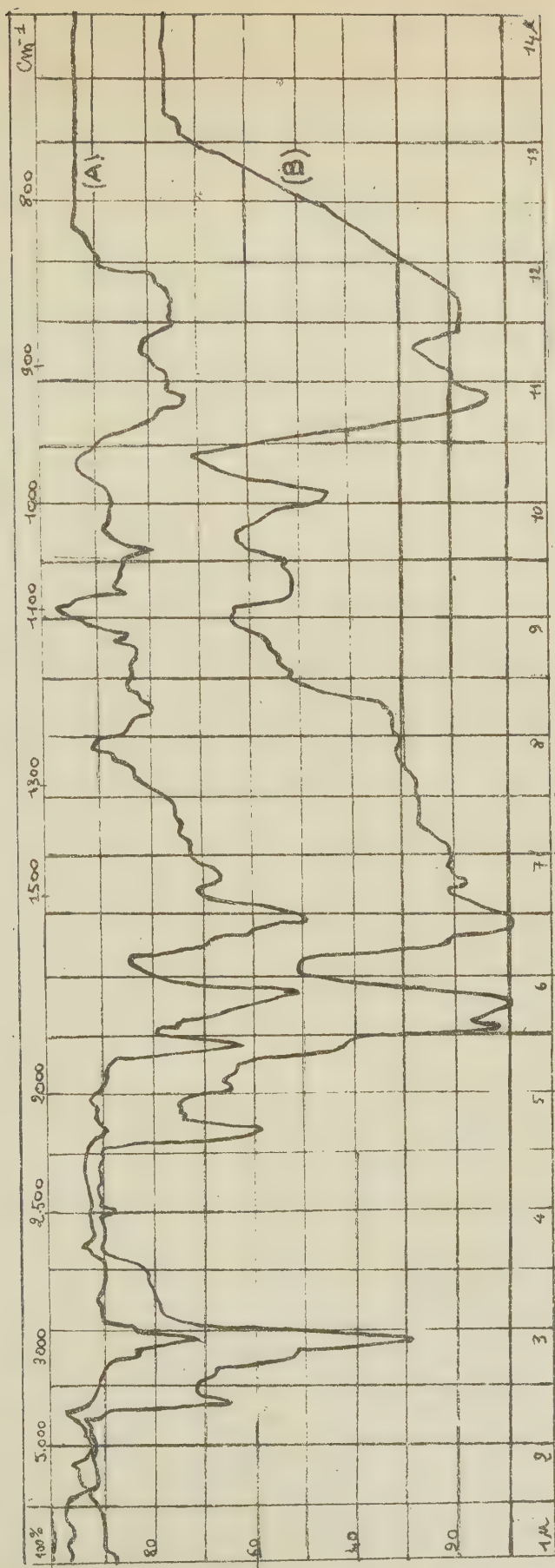
De même, des corps solubilisés dans la pyridine et reprécipités par très peu d'eau, devenaient rigoureusement insolubles dans la pyridine.

Cette remarque est valable dans la préparation des solutions pour l'examen dans le spectre I.R. : A n'est pas totalement soluble dans CHCl_3 , ce qui n'est pas surprenant. B laisse également une importante fraction insoluble.

Les spectres I.R. des fractions respectives de A et B, solubles dans le chloroforme, ont montré leur similitude.

Les spectres ont été tracés au moyen d'un spectrographe de Leitz à double faisceaux dans une région allant de 1 à $15/\mu$ (prisme de NaCl).

Les bandes principales correspondent au maximum d'absorption.



Spectre infra-rouge des fractions A et B
partiellement solubles dans le chloroforme
(Fig. 16)

n^{bre} d'ondes. cm^{-1}

<u>2.950</u>		
1.940		
1.700		substitution
<u>1.650</u>		
<u>1.600</u>		structure aromatique
<u>1.450</u>		
950		
880		aromatiques substitués
830		

Des études fondamentales⁽³⁶⁾ sur les vibrations des atomes dans la molécule de benzène ont montré que les vibrations $\text{C} = \text{C}$ (3 doubles liaisons autour du noyau) conduisent à un effet de résonance. Les bandes d'absorption correspondantes sont dédoublées, le spectre d'absorption présente deux bandes dont les maxima sont voisins de 1.600 et 1.500 cm^{-1} .

L'existence simultanée des maxima d'absorption précédents et d'un autre maximum à 3.000 cm^{-1} caractérise le noyau aromatique (la bande à 3.000 cm^{-1} est celle de la vibration $= \text{CH} -$)

L'ensemble de ces trois bandes fournit un moyen facile d'identification de cette structure. Les bandes (1.940 cm^{-1} à 1.700 cm^{-1}) correspondent aux substitutions.

Les positions des bandes sont influencées par la nature des groupements substitués et encore plus par leur position sur le noyau.

De fortes bandes apparaissent dans la région 1.000-650 cm^{-1} dans les spectres des corps aromatiques.

Les bandes d'absorption des composés polycycliques masquent les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels. Il n'est pas possible de déceler une différence structurale essentielle entre A et B.

L'examen de la solubilité du brai dans les mélanges eau-pyridine, la comparaison du rapport $\frac{\text{C \%}}{\text{H \%}}$ et des spectres I.R. des fractions A et B n'ont pas fait apparaître de différences essentielles entre les structures de A et B.

Il est vraisemblable que, seule, l'analyse immédiate de ces fractions pourrait nous renseigner en ce sens. On en connaît malheureusement les énormes difficultés lorsqu'il s'agit d'un ensemble de corps dont on prétend que le nombre est certainement supérieur à 10.000.

III - SYSTEME MONOPHASE BRAI-PYRIDINE-EAU

L'examen des courbes de solubilité du brai dans les mélanges eau-pyridine, représentant la fonction $S = f(x)$ à volume constant a montré que, pour les mélanges riches en eau, les points expérimentaux ont une ordonnée certainement inférieure à l'ordonnée théorique. Cette différence ΔS est la somme $\Delta S_1 + \Delta S_2$:

- ΔS_1 apparaît puisque le volume expérimental est inférieur au volume minimum permettant d'obtenir l'extraction totale.
- ΔS_2 est dû à l'impossibilité de dissoudre totalement les fractions solubles à cause de l'agglomération des particules de brai. Cette prise en masse qui se manifeste pour les solvants eau-pyridine riches en eau serait la conséquence du mauvais mouillage du brai par l'eau.

En effet, il existe :

- a) - une attraction entre les molécules de pyridine et d'eau (diagramme des volumes molaires partiels).
- b) - une attraction entre les molécules de pyridine et les particules de brai.
- c) - une répulsion entre les molécules d'eau et les particules de brai.

La pyridine est sollicitée à la fois par les molécules d'eau et les particules de brai. Un équilibre s'établit entre attractions et répulsions existant dans les mélanges ternaires. Pour des teneurs élevées en eau, le nombre de molécules de pyridine est insuffisant pour conduire à une solution. La trop faible quantité de pyridine mise en présence du brai conduit à l'obtention d'un goudron analogue à celui qu'on obtiendrait par addition directe de quelques gouttes de pyridine à une masse donnée de brai sec.

Il est donc impossible de négliger, comme on l'a fait précédemment, le rôle du brai pour étudier le solvant mixte seul. En effet, le brai lui-même a une grande influence sur les interactions eau-pyridine.

L'étude du mouillage du brai par les mélanges eau-pyridine comprendra deux parties :

- A - Dans une étude statique, on essaiera de déterminer l'angle de contact entre le brai et les mélanges eau-pyridine. La valeur de l'angle de contact entre une phase liquide et une phase solide est fonction des énergies libres à la limite des deux phases.
- B - La mouillabilité du brai, par les différents mélanges eau-pyridine, sera étudiée par une méthode dynamique.

A - Variation de l'angle de contact entre le brai et les différents mélanges eau-pyridine.

Le but que nous poursuivons en utilisant cette méthode est d'adapter à une lame de brai parfaitement lisse, émergeant d'une solution pyridine-eau, les calculs applicables à une lame émergeant d'un liquide dans lequel elle est pratiquement insoluble :

La mesure du travail d'adhésion entre un solide et un liquide pose un problème théorique et pratique qui a été fort discuté. La plupart des auteurs se sont basés sur l'ancienne équation de YOUNG-DUPRE pour calculer ce travail à partir de l'énergie libre superficielle du liquide et de l'angle de raccordement solide-liquide (fig. 17).

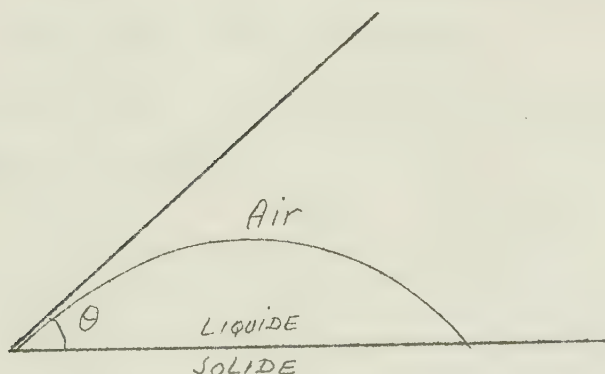


fig. 17

Soient :

$W_{(SL)}$	le travail d'adhésion solide-liquide
$\gamma(S)$ et $\gamma(L)$	les tensions superficielles du solide et du liquide
$\gamma_{(SL)}$	la tension interfaciale solide-liquide
θ	l'angle de raccordement

$$W_{(SL)} = \gamma(S) + \gamma(L) - \gamma_{(SL)} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

Si $\cos \theta = 1$:

$$W_{(SL)} = 2 \gamma_L$$

C'est le travail de cohésion du liquide.

HARKINS et LIVINGSTONE⁽³⁷⁾ ont montré l'erreur fondamentale commise par leurs prédécesseurs qui ont employé l'équation de YOUNG-DUPRE d'une façon incorrecte.

L'équation devrait représenter l'énergie libre interfaciale entre deux surfaces.

- a) d'une part, le solide recouvert d'un film liquide en équilibre avec sa vapeur,
- b) d'autre part, du liquide lui-même en équilibre avec sa vapeur.

On devrait l'écrire :

$$W(SV_o, L) = \gamma(L, V_o) (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

V_o représente la vapeur du liquide, SV_o le solide recouvert d'un film en équilibre avec la vapeur du liquide.

$W(SV_o, L)$ ne représente pas le véritable "travail d'adhésion" solide-liquide. Il mesure seulement le travail d'adhésion du liquide à la surface complexe solide + film absorbé.

La relation (1) peut s'écrire

$$\cos \theta = \frac{W(SV_o, L)}{\gamma(L, V_o)}$$

1) - Etude du mouillage d'un solide au moyen d'un tensiomètre à lame (GUASTALLA) (38)

La tension entre un solide et un liquide est mesurée par une force verticale f_o à laquelle est soumise la lame du solide quand on la plonge dans le liquide.

a) - Lame parfaitement mouillable

Les lois classiques de la capillarité indiquent que la force verticale d'origine capillaire qui agit sur la lame est définie à chaque instant par :

$$\gamma \omega \cos \alpha$$

γ est la tension superficielle du liquide (γ est équivalent au travail à fournir pour créer d'une façon isotherme et réversible 1 cm^2 de surface liquide), ω est le périmètre de la lame.

Si la lame est idéalement mince, la poussée d'Archimède est négligeable et la force d'origine capillaire est la seule force qui agisse sur la lame (fig. 18).



$$f_0 = \gamma \omega \cos \alpha$$

La force f verticale que l'opérateur exerce sur la lame, à chaque instant, n'est pas la somme du poids du liquide du ménisque et de la composante verticale de la force capillaire. Le liquide du ménisque ne pèse pas directement sur la lame. Il n'est accroché à la lame que par la surface liquide.

Au delà du point où, au cours de l'ascension, l'angle α devient nul, l'opérateur fait émerger du ménisque une lame mouillée : le ménisque se raccorde tangentiellement non au solide mais à la surface extérieure d'une gaine de mouillage très mince. A partir de ce moment, la forme du ménisque ne varie plus et l'on peut considérer qu'une ascension élémentaire dh , de la lame de périmètre ω , augmente la surface libre liquide de la gaine de mouillage de :

$$dS = \omega dh$$

L'augmentation d'énergie libre de la surface liquide est

$$\gamma S = \gamma \omega h$$

Le travail mécanique compensateur est γh .

A l'équilibre on écrit :

$$\gamma = f/\omega$$

b) - Lame imparfaitement mouillable

Le commencement de l'ascension de la lame est identique à celui d'une lame parfaitement mouillable. La force d'origine capillaire est

$$f = \gamma \omega \cos \alpha$$

Si le mouillage n'est pas parfait, l'angle α ne s'annule pas, c'est-à-dire que la lame émerge avant que α soit nul. A partir d'une certaine hauteur, l'angle α ne varie plus et prend la valeur constante θ . La forme du ménisque ne varie plus.

Nous pourrions, après avoir fait cette constatation de l'aspect du phénomène physique, conclure qu'à partir du point où la lame émerge à sec, l'opérateur ne travaille plus contre la tension superficielle proprement dite puisque l'aire de la surface liquide reste constante. Il ne travaille plus à soulever le ménisque qui ne se déforme plus. L'opérateur ne travaille désormais qu'à démouiller la lame.

Pour préciser l'interprétation du phénomène, GUASTALLA⁽³⁸⁾ introduit une nouvelle grandeur : le travail à fournir pour créer, d'une façon isotherme et réversible 1 cm^2 de surface solide sèche au dépens de 1 cm^2 de surface solide mouillée, la surface libre liquide restant constante pendant l'opération ; cette grandeur appelée énergie libre de démouillage est représentée par τ .

Pour démouiller une aire élémentaire de la lame $dS = dh$, il faut fournir

$$dW' = \tau dh$$

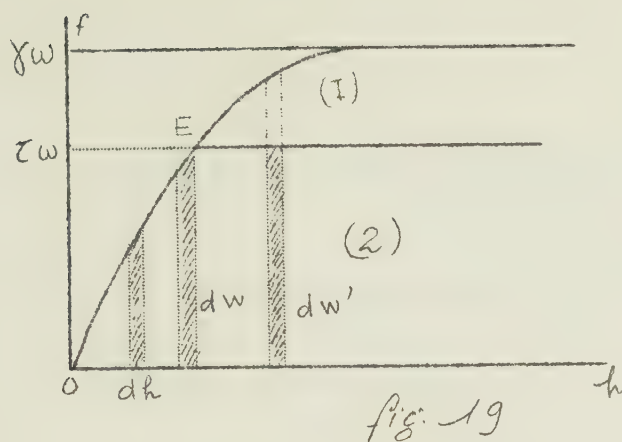
alors que pour élever de dh la lame au tout début de l'ascension il faut fournir :

$$dW = \gamma \cos \alpha dh$$

$\cos \alpha$ dépend de la hauteur actuelle du ménisque et les différents travaux élémentaires dW correspondant à une même ascension élémentaire dh sont de plus en plus grands à mesure que le ménisque est plus élevé (fig. 19).

Au cours de l'ascension de la lame, le travail élémentaire, correspondant à une nouvelle élévation dh du ménisque, pourra devenir plus grand que le travail élémentaire correspondant au démouillage d'une même hauteur dh de la lame. Le système adoptera celui des deux mécanismes possibles qui augmentera le moins son énergie libre.

On aura donc passage brusque d'un régime à l'autre lorsque $\gamma \cos \alpha$ sera devenu égal à τ .



(1) lame parfaitement mouillable.

(2) lame imparfaitement mouillable.

Soit θ l'angle défini par

$$\tau = \gamma \cos \theta$$

Pour $\cos \alpha < \cos \theta$, le ménisque se déforme ; au point où $\cos \alpha = \cos \theta$ le démouillage de la lame commence.

Le phénomène stable est représenté par la courbe jusqu'au point E et par la droite au delà de ce point.

Le ménisque gardera le long de la lame verticale mobile une position immuable dans l'espace si l'émersion se poursuit au delà du point E.

L'opérateur n'exerce plus aucun travail contre la tension superficielle ou contre le poids du liquide : il ne travaille plus qu'à démouiller la lame.

A partir du point d'émergence à sec, on a donc :

$$dw' = \tau dS = \tau \omega dh$$

Le travail compensateur de l'opérateur est $f' dh$

$$\text{Ainsi } f' = \tau \omega \text{ et}$$

$$\boxed{\tau = \frac{f'}{\omega}}$$

Cette relation justifie l'emploi d'un tensiomètre à lame pour mesurer l'énergie libre de démouillage.

Dans le cas général, le solide n'émerge pas idéalement sec, il est "tapissé" d'une couche adsorbée plus ou moins dense des molécules du liquide. La notion de travail de démouillage reste valable, à la condition d'imaginer, au lieu d'un solide idéalement sec, un solide à surface modifiée. L'expérience tensiométrique fournit alors une valeur de démouillage pratique τ_0 .

Soit w_0 le travail nécessaire pour arracher la lame du solide plongée dans le liquide en équilibre avec sa vapeur, c'est-à-dire pour vaincre l'adhésion entre la surface complexe solide + film adsorbée et le liquide.

Considérons l'ascension de la lame L au moment du démouillage (fig. 20).

Les points B, B', B'' du ménisque sont alors à une distance constante d'un plan de référence P. Pour élever L de dh, il faut fournir au système le travail élémentaire :

$$dw_o = f dh$$

La surface libre liquide a diminué de :

$$dS = 2 (ab + bc) dh$$

ou

$$dS = \omega dh$$

Aussi puisque γ correspond au travail à fournir pour créer 1 cm^2 de surface libre liquide, le système reçoit-il l'énergie correspondante γdS

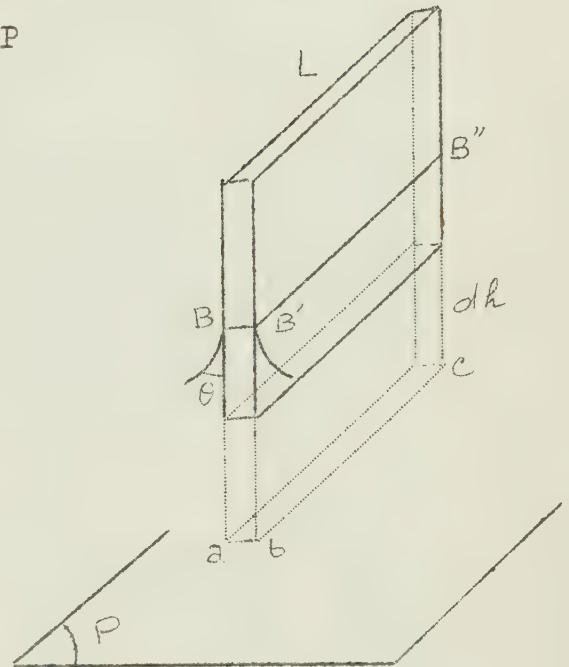


fig. 20

La différence des travaux dw_o et γdS est par définition le travail de démouillage de la surface dS de la lame. En première approximation, on écrit :

$$dw_o - \gamma dS = \tau_o dS$$

ou

$$\boxed{\frac{dw_o}{dS} = \gamma + \tau_o} \quad (2)$$

avec

$$\tau_0 = \gamma \cos \theta$$

et

$$\frac{w_0}{s} = \gamma(1 + \cos \theta).$$

Dans notre cas, il est très délicat de fixer le moment où, au cours de l'ascension, la forme du ménisque ne variera plus. Aussi, au lieu de considérer l'énergie libre de démouillage τ_0 , seule, il est préférable de considérer l'ensemble du phénomène représenté par la formule (2).

Les calculs sont applicables à des surfaces parfaitement lisses et insolubles dans le milieu liquide. On a tenté de l'appliquer en utilisant une lame de brai dans un liquide qui peut être un solvant. On verra dans quelle condition cette application est valable. La relation précédente sera applicable pour les mélanges riches en eau tant que la vitesse de dissolution restera négligeable. Dans le cas contraire, il devient obligatoire de considérer γ comme une variable. La surface solide varierait également à chaque instant.

2) - Variation de l'angle de contact entre le brai et les différents mélanges eau-pyridine.

Les mesures sont faites à l'aide d'une balance portant la lame L suspendue à un fléau F_1 , l'autre fléau F_2 étant équilibré par des poids (m) (fig. 21).

L'attraction du liquide que l'on approche de la lame par l'intermédiaire du réservoir R rompt l'équilibre. La lame s'enfonce dans le liquide. Par mesure de sécurité, il est nécessaire de fixer une butée B au fléau de la balance. En effet, pour atteindre la position d'équilibre à l'immersion, il faudrait une amplitude β supérieure à celle permise par le fléau de la balance α .

Imaginons la lame en position d'équilibre. L'index I est au zéro. Le liquide s'approche. Lorsqu'il arrive juste à l'affleurement de la lame, on bloque l'index au zéro et on ajoute une surcharge Δm sur le fléau F_2 .

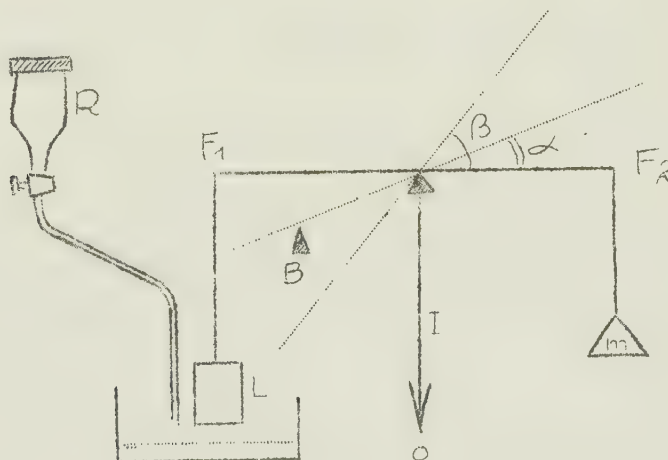


fig. 21

La valeur de Δm est déterminée par des essais préliminaires de telle sorte qu'en libérant de nouveau la balance, la lame s'enfonce dans le liquide sans que le fléau vienne toucher la butée B.

β est essentiellement variable avec Δm .
L'addition préalable de Δm permet donc de donner à une valeur comprise entre 0 et ∞ .

Ce mode opératoire nous prive de pouvoir faire la mesure directe de h et de l :

- h serait la hauteur de la me en contact avec le liquide à l'équilibre.
- l serait le chemin parcouru par le bord inférieur de la lame depuis sa position d'équilibre à l'immersion jusqu'à l'arrachement.

Les longueurs h et l sont déterminées par extrapolation en traçant la courbe des variations de h ou l avec les poids ajoutés. Les valeurs intermédiaires de h et de l sont déterminées au moyen d'un cathétomètre.

Les longueurs h et l ne diffèrent que d'une valeur e :

$$l = h + e$$

e représente en fait la hauteur dont s'est élevé le ménisque durant l'ascension de la lame.

a) - Détermination de la tension superficielle des mélanges eau-pyridine.

La tension superficielle γ a été déterminée à 25° C au moyen de la méthode tensiométrique avec une lame de platine comparable aux futures lames de brai. La lame n'est pas idéalement mince, aussi sera-t-il tenu compte de la poussée d'Archimède.

Soit m le poids nécessaire pour arracher la lame du liquide. La courbe (22) représentera la variation de

$$\gamma = \frac{mg}{\omega}$$

avec la fraction molaire de pyridine : x (tableau XIV).

L'établissement de cette courbe est indispensable puisque l'échantillon de pyridine ne correspond pas à un corps rigoureusement pur⁽²⁶⁾. En effet, rappelons que seule la fraction 113-117 avait été retenue.

- g est l'accélération de la pesanteur ($g = 981$ C.g.S)

- ω est le périmètre de la lame ($\omega = 2,8$ cm).

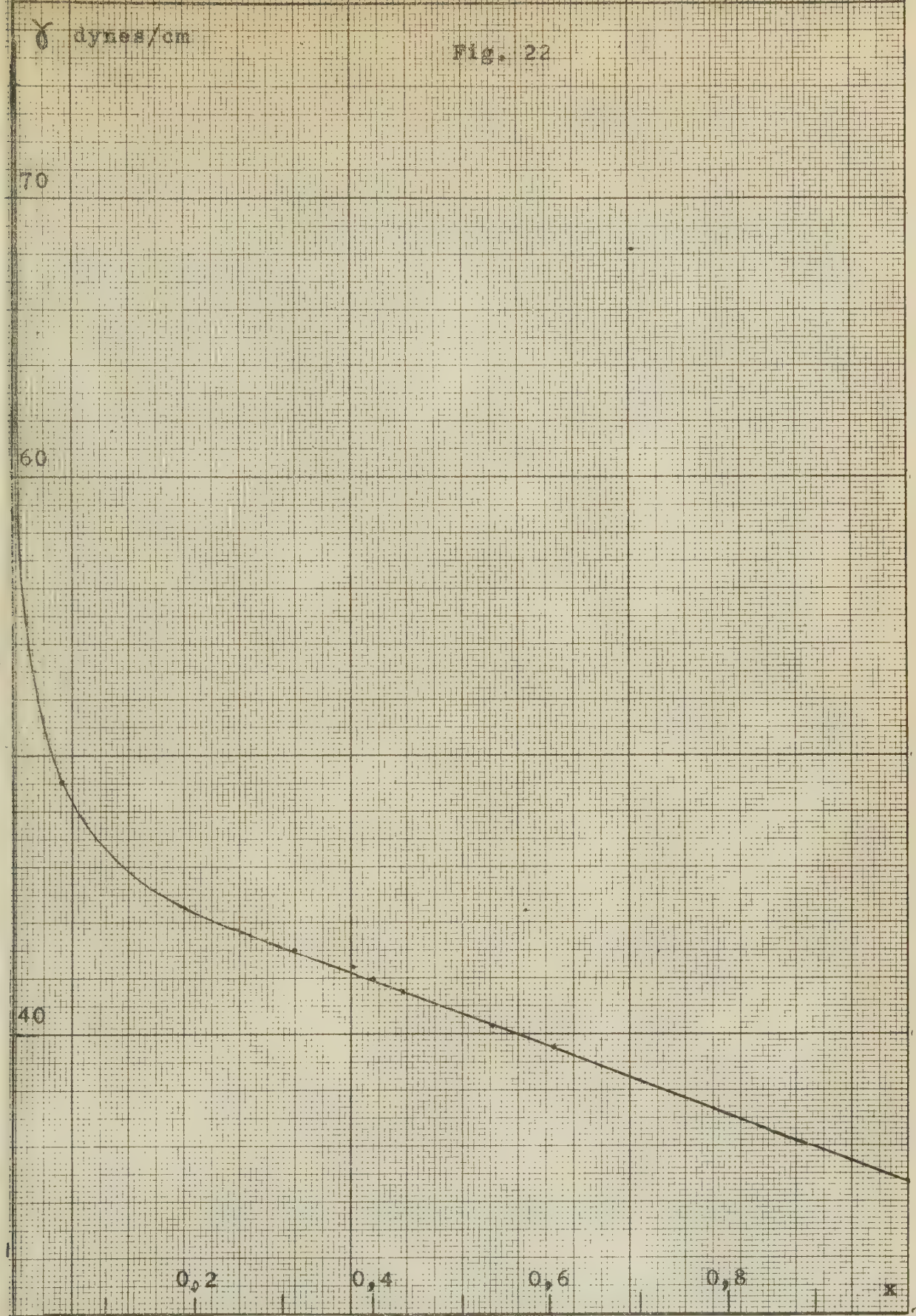
La tension superficielle décroît avec la fraction molaire de pyridine, ce qui, du point de vue théorique, devrait favoriser le mouillage ($\theta \longrightarrow 0$) des mélanges eau-pyridine.

Tableau (XIV)

x	m^{mg}	$\gamma = \frac{mg}{\omega}$ dynes/cm
0	216	75,6
0,02	151	53
0,05	140	49
0,185	127	44,6
0,313	123	43
0,362	121	42,4
0,394	120	42
0,431	118,5	41,5
0,531	115	40,3
0,602	112	39,5
1	99	34,7

γ dynes/cm

Fig. 22



Variation de la tension superficielle des mélanges

b) - Détermination de $\cos. \theta$

Il est important de préparer des lames de brai dont les surfaces soient bien polies. Le brai était chauffé jusqu'à son point de ramollissement ($\approx 80^\circ \text{C}$) puis coulé dans un moule dont l'une des faces était mise sous pression. Les lames obtenues ne présentaient ni surfaces régulières ni arêtes franches. En outre, le polissage se montrait inefficace. Les lames très friables avaient tendance à s'écailler.

Nous avons dû nous résoudre à préparer les lames de brai en dépassant le point de ramollissement du brai de manière à le rendre fluide ($\approx 140^\circ$). Des lames métalliques très minces d'1/10 mm d'épaisseur sont alors plongées dans le brai puis retirées et maintenues bien verticales pendant le refroidissement. Les lames métalliques sont recouvertes d'une pellicule de brai de 2/10 de mm environ. Les lames ainsi obtenues présentent des surfaces lisses, mais elles seront cependant responsables en partie de la dispersion des résultats.

La valeur de l'angle de contact est telle que :

$$\cos \theta = \frac{w_0}{\gamma S} - 1$$

Le travail w_0 nécessaire fourni pour arracher la lame de brai trempée dans le mélange eau-pyridine est : mgl.

La surface de lame en contact avec le liquide est :

$$S = 2 (ab + bc) h + (ab \times bc) = \omega h + (ab \times bc)$$

$$\cos \theta = \frac{mgl}{\gamma [\omega h + (ab \cdot bc)]} - 1$$

Les longueurs h et l sont déterminées comme nous l'avons décrit précédemment. A titre d'exemple, les courbes de la fig. 23 traduisent quelques valeurs de h pour des lames de brai (1) immergées dans différents mélanges eau-pyridine.

L'expérience montre que la vitesse de dissolution du brai dans les mélanges eau-pyridine tels que $x \leq 0,394$ est lente. Au delà de cette valeur, le mode opératoire est pratiquement mis en défaut.

Le tableau (XV) rend compte des valeurs de $\cos \theta$ pour des fractions molaires de pyridine : x variant de 0 à 0,394. Chaque valeur de $\cos \theta$ correspond en moyenne à 6 déterminations expérimentales dont on donne seulement les valeurs extrêmes.

On remarquera dans le tableau (XV) que la dissolution reste négligeable, dans le temps d'expérimentation, pour des valeurs différentes de x .

h mm

Fig. 23

20

10

50

100

m

(	:	:	)
courbe	:	fraction molaire	:
:	:	de pyridine	:
:	:	h_0	:
:	:	:	:
(1)	:	$x = 0,02$	:
:	:	:	:
(2)	:	$x = 0,05$	:
:	:	:	:
(3)	:	$x = 0,185$	:
:	:	:	:
(4)	:	$x = 0,313$	:
:	:	:	:
(5)	:	$x = 0,394$	:

(1) (4) (2) (5)

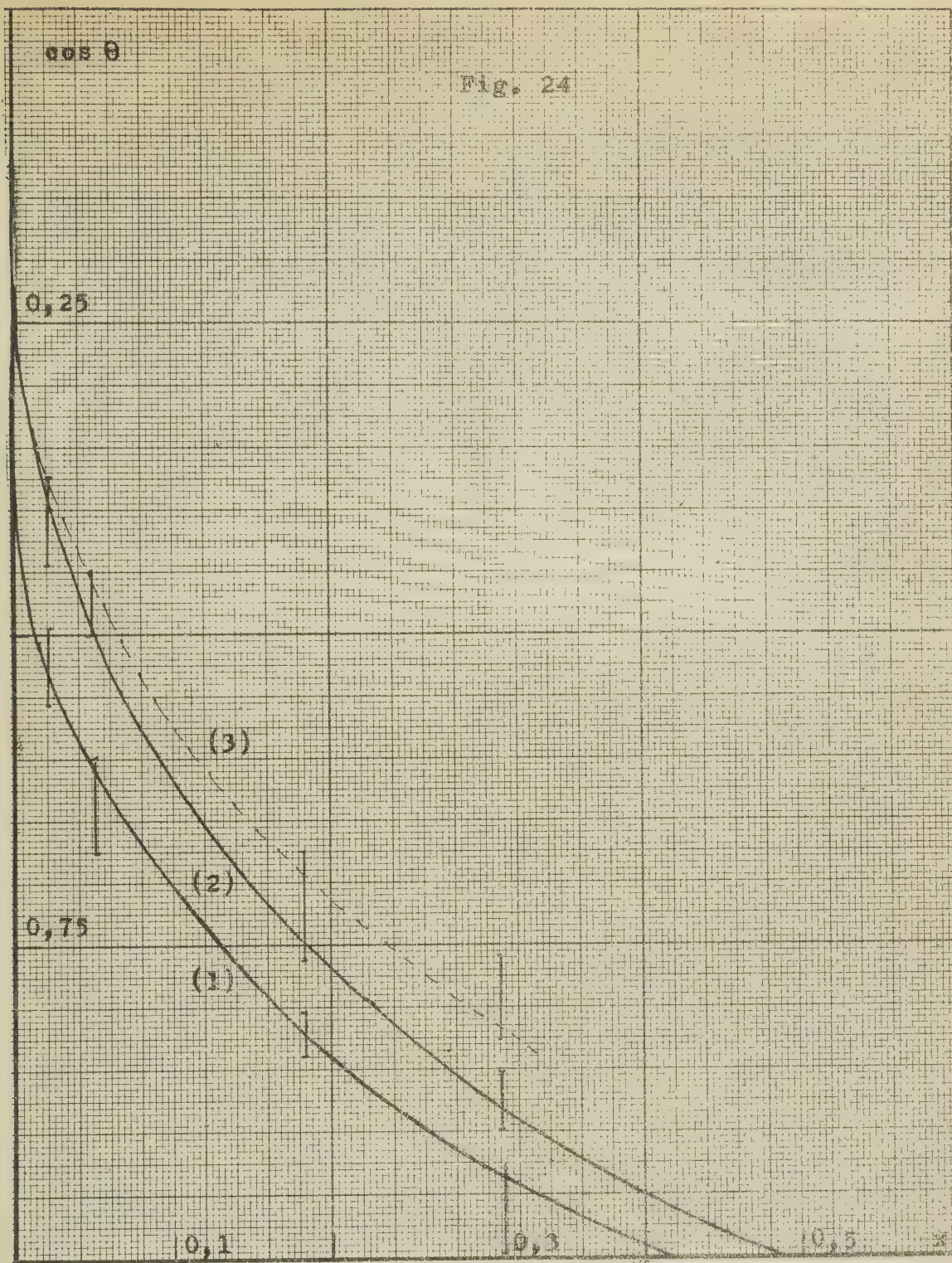
(3)

Tableau (XV)

x	cos θ		
	Brai 1	Brai 2	Brai 4
0	0,100 - 0,163	0,067 - 0,126	0,059 - 0,061
0,02	0,500 - 0,560	0,374 - 0,453	0,345 - 0,404
0,05	0,605 - 0,676	0,450 - 0,504	0,430 - 0,480
0,185	0,794 - 0,830	0,676 - 0,760	0,612 - 0,699
0,313	0,937 - 0,999	0,856 - 0,902	0,750 - 0,827
			légère dissolution
0,394	0,986 - 1	1 légère dissolution	dissolution
0,431	dissolution	dissolution	dissolution

La quantité x est d'autant plus petite que le groupe B, défini dans la méthode de précipitation, est plus important : le groupe B contient les corps les plus solubles du brai.

Brai 1	x = 0,394	B = 58 %
Brai 2	x = 0,313	B = 64 %
Brai 4	x = 0,185	B = 77,5 %



Variation du cos de l'angle de contact
avec la fraction molaire de pyridine
des mélanges eau-pyridine

Courbe (1) brai n° 1

Courbe (2) brai n° 2

Courbe (3) brai n° 4

Les courbes (1) et (2) de la fig. (24) représentent la variation du cosinus de l'angle de contact avec la fraction molaire de pyridine pour les échantillons de brai (1) et brai (2). La courbe (3) en pointillé correspond au brai (4). Le brai (4) présente une vitesse de dissolution qui n'est plus négligeable même pour $x = 0,313$. Pour $x < 0,313$ les valeurs du cosinus pour le brai (4) sont situées dans le domaine de celles du brai (2).

L'angle de contact varie de 84° à 0 .

Les courbes (1) et (2) montrent que l'angle de contact tend vers zéro pour des fractions molaires comprises entre 0,4 et 0,5.

$$\cos \theta = 1 = \frac{w_o}{\gamma S} - 1$$

par unité de surface :

$$\boxed{\begin{array}{c} : w_o = 2 \gamma : \\ : : \end{array}}$$

La tension d'adhésion entre le solide et le liquide devient alors égale à l'énergie de cohésion du liquide.

Il est remarquable de constater que l'angle de contact devient nul dans une région qui caractérisait la fin de précipitation du groupe A dans la lère partie.

Les molécules d'eau des mélanges eau-pyridine et le brai présentent une répulsion qui diminuerait jusqu'à s'annuler à partir d'une concentration telle que les molécules de pyridine retrouvent leur rôle personnel.

B - Etude de la mouillabilité du brai par les différents mélanges eau-pyridine.

Les différences de vitesse d'absorption d'un liquide par un solide pulvérisé permet de suivre la variation de la vitesse de mouillage du solide par divers liquides.

Moins un corps est "mouillable" plus le liquide monte lentement dans les espaces capillaires de la poudre. Ce n'est pas un phénomène simple, et seuls des essais comparatifs sont permis : le liquide peut être aspiré par capillarité et par adsorption.

Pour de grandes valeurs de l'angle de contact, la mouillabilité est très faible : le liquide ne sera plus absorbé par la poudre, il existe des cas où il est même repoussé.

Les vitesses de mouillage peuvent être déterminées à l'aide de l'appareil d'ENSLIN⁽³⁹⁾.

L'appareil comprend essentiellement un creuset en verre fritté T qui, par l'intermédiaire d'un tube R et d'un robinet à trois voies D, est relié à une pipette jaugée P, graduée de 0 à 3cm^3 , qui doit être parfaitement horizontale et au même niveau que la plaque frittée T.

A l'aide du réservoir B on remplit, avec le liquide, la pipette P et le tube R de telle façon qu'il y ait une colonne continue de liquide depuis l'extrémité de la pipette jusqu'à la partie inférieure de la plaque filtrante. On place alors la substance dans le creuset T, le liquide est aspiré par capillarité. Le solide se présente dans l'entonnoir toujours sous la même épaisseur et la même granulométrie, conditions essentielles pour d'utiles comparaisons.

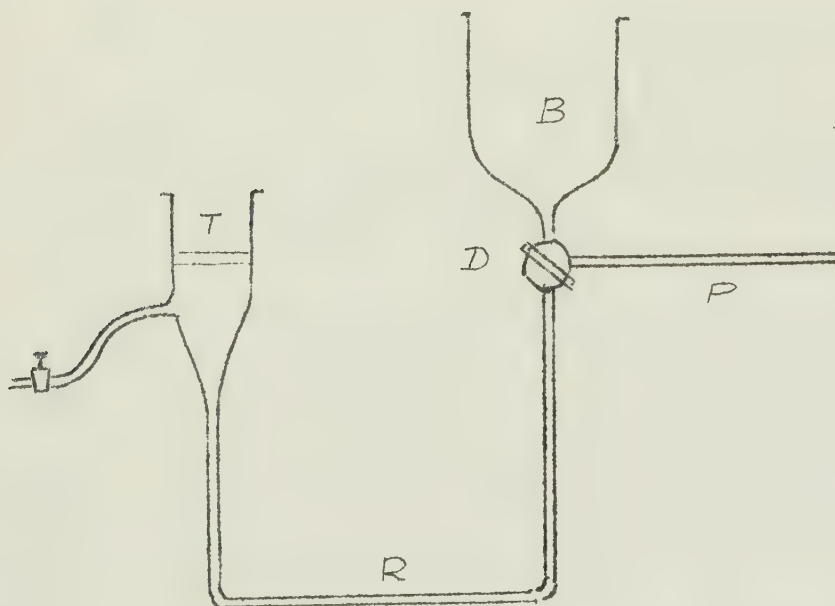


fig 25

L'emploi de cet appareil impose que les solutions soient saturées afin d'éviter la solubilité du solide dans le liquide.

Etant donné la faible vitesse de solubilité du brai dans des mélanges pyridine-eau, riches dans le second constituant, on aurait pu espérer employer cette méthode en utilisant le solvant lui-même. Dans de telles conditions, la poudre de brai (tamisée 100-200) aspirait un peu de liquide. La longueur de colonne liquide dans la pipette P diminue, atteint un équilibre, puis tend à reprendre sa longueur initiale. Malgré le faible pouvoir solvant des mélanges considérés, la solubilisation n'est pas négligeable pendant l'opération. Il devenait obligatoire d'employer, comme dans le cas général, des solutions saturées.

Les premiers essais sur des solutions "saturées" à froid ont montré que les quantités de solutions aspirées étaient d'autant plus grandes que les mélanges étaient plus riches en eau. Ce fait anormal montre la quasi impossibilité de saturer les solutions.

Nous reviendrons sur le fait qu'une solution de brai dans le solvant eau-pyridine ne doit pas être considéré comme saturée lorsqu'un volume V de solvant mis en présence d'une masse m de brai, laisse une masse constante insoluble $m' < m$. Cette saturation est relative, car si l'on augmente m jusqu'à M on laisse M' insoluble :

$$\frac{M'}{M} \neq \frac{m'}{m}$$

Le solvant qui a dissous $(M - M')$ est différent du solvant qui dissout $(m - m')$. D'autre part, après dissolution de $(m - m')$ le solvant peut être saturé (au sens strict du terme) par rapport à certains constituants contenus dans $(M - m)$, et non saturé par rapport à d'autres.

On comprendra que la solution saturée par rapport à la majorité des composants du brai peut rester insaturée de constituants très solubles mais en très petite quantité relative dans le brai, tant que l'on n'a pas ajouté au mélange eau-pyridine initial une quantité énorme de brai.

1 - L'expérience confirme cette hypothèse

2 - Une grande masse de brai en présence de peu de solvant ne donne pas une solution mais un goudron de forte viscosité, sur lequel toute expérience de mouillabilité est impossible.

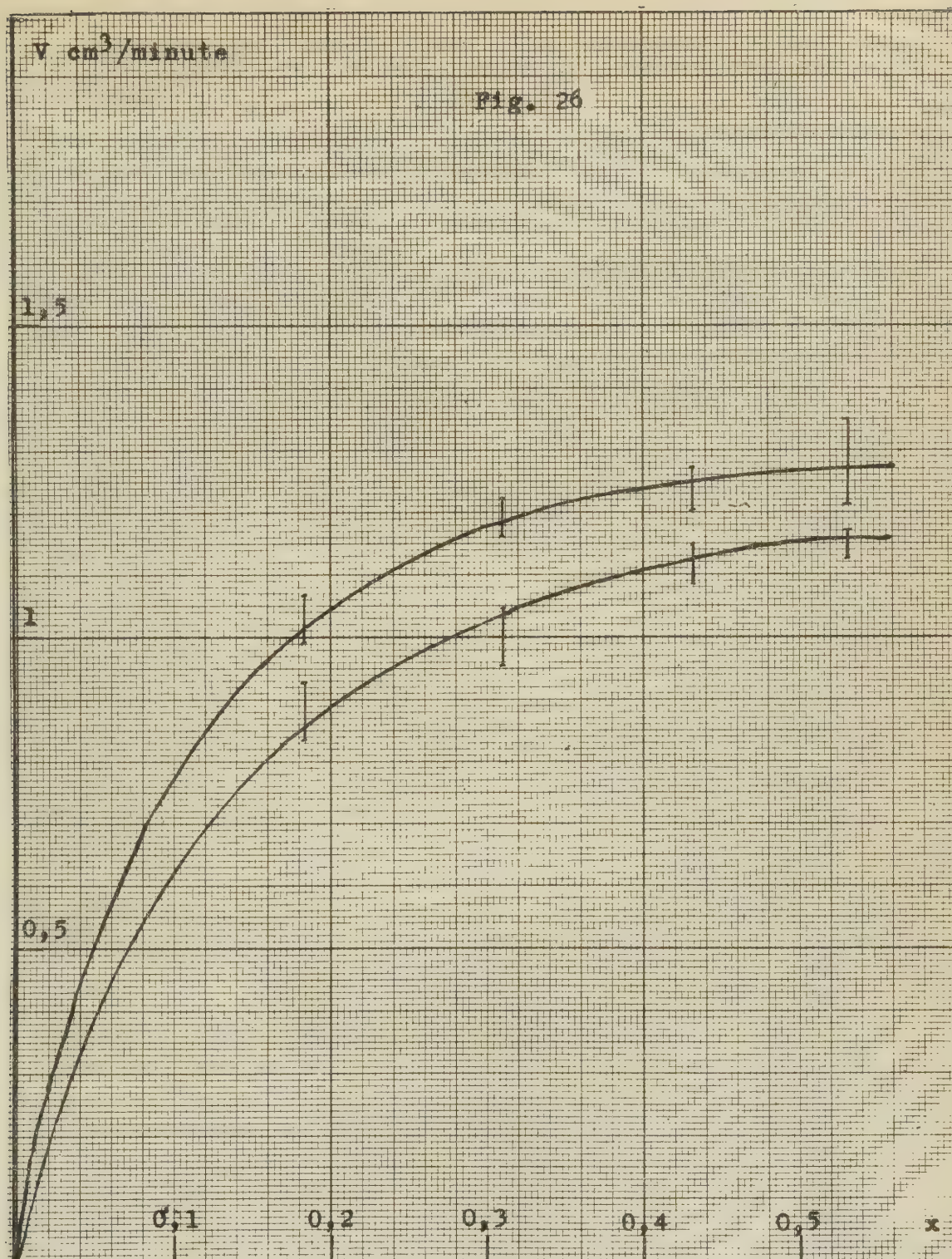
Enfin nous retrouvons la tendance du brai à s'agglomérer, c'est-à-dire à se prendre en masse au contact des mélanges eau-pyridine riches en eau. Mais le problème se pose ici d'une manière différente puisqu'il ne s'agit plus de déterminer une quantité d'insoluble mais de saturer une solution. Aussi, pour contourner la difficulté expérimentale due à l'agglomération des particules de brai, c'est-à-dire pour favoriser la dissolution de particules solubles masquées par un agrégat insoluble et pour augmenter la vitesse de dissolution, on sature les solutions par chauffage sous reflux. La température d'ébullition est celle de l'azéotrope eau-pyridine $\approx 93^{\circ} \text{C}$.

La prise d'essai de brai pour obtenir la saturation est de l'ordre de 120 g pour 60 cm³ de solution. Avec plus de 120 g on risque d'obtenir un goudron. C'est le cas des mélanges eau-pyridine dont la fraction molaire est supérieure à 0,531, meilleurs solvants que les mélanges eau-pyridine à teneur inférieure en pyridine. La saturation ne serait alors obtenue que grâce à l'introduction dans ce solvant de très grandes quantités de brai.

Au-dessus de $x = 0,531$ toute expérience est impossible.

Tableau (XVI)

x	v cm ³ /minute brai 1	v cm ³ /minute brai 2
0	0	0
0,185	0,99 - 1,07	0,84 - 0,88 - 0,93
0,313	1,20 - 1,18 - 1,22 1,20	0,940 - 0,951 - 1,04 1,02
0,431	1,25 - 1,26 - 1,20 1,26	1,08 - 1,14 - 1,15 1,07 - 1,08
0,531	1,25 - 1,20 - 1,35 1,33 - 1,28	1,13 - 1,14 - 1,17 1,13
0,602	Impossibilité Solution visqueuse	



Mouillabilité - Variation de la vitesse
moyenne d'absorption
avec les fractions molaires de pyridine

La vitesse moyenne $\frac{\Delta h}{\Delta t}$ est déterminée pour différentes concentrations molaires (Tableau XVI).

- Δh est le volume de solution (exprimé en cm^3) qui est aspiré par la poudre de brai.
- Δt est le temps en minute entre l'admission du liquide et l'obtention de la position d'équilibre de la colonne liquide.

Les courbes (1) et (2) (fig. 26) représentant la vitesse moyenne d'absorption en fonction de la fraction molaire tendent vers une limite.

La pente de la courbe diminue, pour devenir sinon nulle, du moins très petite dans le domaine des fractions molaires compris entre 0,4 et 0,5.

Il apparaît que les vitesses d'absorption et par conséquent la mouillabilité deviennent constantes dans la région ainsi définie.

Les résultats obtenus par les méthodes

- a) - statique de l'angle de contact
- b) - dynamique de la mouillabilité

conduisent à des résultats utilement comparables entre eux.

L'angle de contact entre Brai et mélange eau-pyridine devient nul, c'est-à-dire le mouillage devient parfait, pour une fraction molaire comprise entre 0,4 et 0,5. C'est également pour des fractions molaires comprises entre 0,4 et 0,5 que la vitesse d'absorption par le brai des solutions eau-pyridine saturées devient constante. La vitesse de mouillage, partant d'une valeur nulle, devient constante et maximum pour les abscisses comprises entre 0,4-0,5.

Il est remarquable de constater que l'intervalle $0,4 < x < 0,5$ correspond aux abscisses qui caractérisaient la séparation nette entre les groupes A et B dans la méthode de précipitation.

Au cours de ce travail, on a pu constater que l'analyse immédiate du brai de houille correspondait à une entreprise très délicate.

Le fractionnement ultime du brai conduirait peut-être à connaître chacun de ses nombreux constituants. Ce problème résolu, celui du brai lui-même resterait posé. Les spécialistes peuvent affirmer qu'une synthèse d'un brai à partir de fractions ne conduit pas au brai initial.

Au contraire, dans le domaine de l'application, la résolution du brai en parties distinctes, apportant chacune au brai total un certain nombre de propriétés industrielles est d'un si grand intérêt que nombreux sont les chercheurs penchés sur ce problème.

Cependant, il n'est pas possible de tirer de conclusion satisfaisante pour l'esprit, des séparations empiriques proposées jusqu'ici. On a montré pourquoi seule une extraction par solvant paraissait raisonnable dans le but de laisser intacte la matière première. Nous avons ajouté une condition formelle à l'emploi de cette méthode : l'extraction par solvant doit être totale si l'on veut essayer d'en interpréter les résultats, et ne plus la considérer comme une méthode empirique de laboratoire.

Adoptant la méthode d'extraction par solvant, il semblait logique de rechercher un excellent solvant, capable de dissoudre, sinon entièrement le brai mis en contact, mais tout au moins de laisser un insoluble permanent ; on entendra par là insoluble indépendant de l'excellent solvant choisi.

Tout autre moins bon solvant conduirait à un insoluble, lui-même soluble dans un solvant meilleur. Un problème pratiquement irrésoluble venait à l'esprit :

- la fraction "insoluble" l'est-elle réellement dans le solvant vierge ? La phase solide en équilibre avec la solution ne peut-elle pas se dissoudre dans une nouvelle quantité de solvant, introduite après élimination de la solution.

- l'équilibre entre la fraction momentanément insoluble et la solution est-il comparable à l'équilibre nouveau créé entre cet insoluble et le solvant frais.

Résumons notre pensée en rappelant qu'un constituant du brai réputé "insoluble" dans un solvant peut être entièrement dissous s'il y figure en très faible quantité. Au contraire, un constituant très soluble, mais figurant en grande quantité dans le brai, pourra rester partiellement dans la phase "insoluble" si la saturation de la phase liquide est acquise avant sa totale dissolution.

L'extraction totale nécessite de grands volumes de liquides, aussi avons-nous adopté la pyridine plutôt que la quinoline trop onéreuse. Ce choix fait en connaissance des propriétés basiques et de la forte adsorption sur charbon, a été dicté par le grand pouvoir solvant et la miscibilité à l'eau. L'adoption d'une méthode de reprécipitation par un liquide dénué de toute propriété solvante pour le brai obligea à éliminer le nitrobenzène et ses analogues.

L'étude comparative de la précipitation par l'eau de la fraction du brai soluble dans la pyridine a permis de généraliser un mode de fractionnement.

Le brai a pu être divisé en trois groupes qui ne semblent plus arbitraires.

On a essayé particulièrement de différencier les fractions que l'on a appelées A et B , toutes deux solubles. La comparaison entre la précipitation et la dissolution par les solvants mixtes ont conduit au même résultat essentiel : séparation nette entre A et B .

Il semble que cette séparation ne repose pas uniquement sur une différence de solubilité. Il existe pour un liquide donné une liaison étroite entre son pouvoir solvant et la tension interfaciale. Entre le brai et les mélanges pyridine-eau, cette dernière atteint une valeur "seuil", définie dans l'exposé du travail, qui permet la dissolution totale des fractions solubles.

S'il est exact que la séparation entre les trois groupes I, A et B n'est plus arbitraire, on peut alors espérer que la valeur d'un brai dans différents domaines d'utilisation pourra être déduite de leurs proportions relatives. On peut citer comme exemple les 80 % de B contenus dans le brai n° 4, considéré comme mauvais agglomérant . Ce pourcentage n'excède pas 60 % dans les meilleurs brais (1, 2 ou 3).

On souhaitera que des travaux ultérieurs précisent le rôle exact des trois fractions définies dans les propriétés générales des brais.

BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | | |
|------|--|---|-------------|---------|--------|
| (1) | H.G. FRANCK | Angew. Chem. | <u>63</u> | 260 | (1951) |
| (2) | O. KRUBER | Erdöl und Kohle | <u>9</u> | 637-643 | (1955) |
| (3) | H.G. SCHAFER | "Brai de houille"
Freiberger Forah | <u>A 51</u> | 35-66 | (1956) |
| (4) | A.N. CHYSTYAKOV | Koks i Khim | <u>2</u> | 37-41 | (1957) |
| (5) | F. HUGUES | Chimie et Industrie | <u>66</u> | 62-66 | (1951) |
| | | Goudron pour
routes (Juin) | | 13-20 | (1957) |
| (6) | W. DEMANN | Brennstoff-Chemie | <u>14</u> | 121 | (1933) |
| (7) | W.G. ADAM
W.Y. SHANNAN
G.S. SACK | J. Soc. Chem. Ind. | | 414 | (1937) |
| (8) | B.G. SIMEK
J. LUDMILLA
J. HELM | Brennstoff-Chemie | | 384-389 | (1936) |
| | | Recueil des travaux
de l'Académie de Masargk | | 639-649 | (1936) |
| | | Comptes-rendus de
l'Institut pour l'étude
scientifique des
charbons - Prague | | 37-75 | (1937) |
| (9) | R.P. BADENHORST
G.W. PEROLD | J. of Applied Chemistry | <u>7</u> | 32-38 | (1957) |
| (10) | G.T. MORGAN
J.G. MITCHELL | High Ways and bridges | | 19 Juin | (1935) |
| (11) | K. KRENKLER | Bitumen, Teere,
Asphalt, Peche | <u>9-10</u> | | (1950) |
| (12) | E.S. DICKINSON | J. Soc. of Chem.
Ind. | <u>64</u> | 121 | (1945) |

- | | | | | | |
|------|-----------------------------|---|-----------|---------------------------------|--------|
| (13) | K.KRENKLER
E.JANTZEN | Bitumen, Terre
Asphalt, Peche | <u>2</u> | 59 - 63
85 - 88
105 - 110 | (1951) |
| (14) | L.J. WOOD
G.PHILIPS | J. Appl. Chem.
(Londres) | <u>5</u> | 326-338 | (1955) |
| (15) | E.J. GREENHOW
J.W. SMITH | Fuel | <u>37</u> | 354-358 | (1955) |
| (16) | H. MALLISON | - 40 Jahre Teerforschung
Strassenbau, Chemie
und Technik
Verlagsgesellschaft
m.b.H. | | 356 | (1956) |
| | | - Bitumen, Teere,
Asphalt, Peche | <u>7</u> | | (1956) |
| (17) | H. MALLISON | Erdöl und Kohle | <u>10</u> | 739-740 | (1957) |
| (18) | J.C. PARIAUD
A. DUFOUR | Bull. Soc. Chim.
de France | <u>22</u> | 319 | (1955) |
| (19) | J.C. PARIAUD
A.DUFOUR | Bull. Soc. Chim.
de France | <u>24</u> | 871 | (1957) |
| (20) | DICKINSON
NICHOLAS | Road Research
Technical paper | <u>16</u> | | (1949) |
| (21) | H.A. SACK | Thèse(Paris) | | | (1950) |
| (22) | GRILLET, GREEN
THACKNER | (Université de Liège) | | | |
| (23) | W.M. DEHN | J. Am. Chem. Soc. | <u>39</u> | 1399 | (1917) |
| (24) | EWERT | Bull. Soc. Chim.
Belg. | <u>46</u> | 90-103 | (1937) |
| (25) | W. IBL
G. DANDLIKER | Helv. Chim. Acta. | <u>37</u> | 1661-1672 | (1954) |
| (26) | T. BAUM | Shuc. Fiz. Khim. | <u>25</u> | 1043-1049 | (1951) |
| (27) | N.A. TRIFINOV | J.Phys. Chem. | <u>22</u> | 747-752 | (1948) |

- | | | | | | |
|------|--|---|-----------|-----------|--------|
| (28) | P. KRISHNAMURTI | Indian J. Phisics | <u>3</u> | 331-355 | (1929) |
| (29) | E. GREINAKER | Z. Elektrochemie | <u>59</u> | 23- 31 | (1955) |
| (30) | V.S. GRIFFITH | J. Chem. Soc.
of London | | 1326-1328 | (1952) |
| (31) | P. ARCHINARD | Thèse (Lyon) | | | (1956) |
| (32) | Laboratoire de
Chimie-Physique
Fac. des Sciences
Clermont-Ferrand | Note non publiée | | | |
| (33) | L.J. WOOD
G. PHILIPS | J. Appl. Chem.
(Londres) | <u>65</u> | 326- 338 | (1955) |
| (34) | E.J. DICKINSON | J. Soc. Chem. Ind. | <u>64</u> | 121- 130 | (1945) |
| (35) | S.J. GREEN
S.N. MUKHERJI | J. Soc. Chem. Ind. | <u>68</u> | 16- 19 | (1940) |
| (36) | L.J. BELLAMY | The I.R. spectra of
complex molecules
(Methuen Ed.) | | 59 | (1954) |
| (37) | W.D. HARKINS
LIVINGSTONE | J. Chem. Phys. | <u>10</u> | 342- 356 | (1942) |
| (38) | GUASTALLA | J. Chim. Phys. | <u>5</u> | 250 | (1952) |
| (39) | ENSLIN | Chem. Fabrik | <u>13</u> | 147 | (1933) |

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION	1
--------------------	---

1e PARTIE

FRACTIONNEMENT DU BRAI DE HOUILLE	7
---	---

I - Condition opératoire	8
II - Extraction totale par la pyridine	10
III - Précipitation des Solutions pyridiniques ...	11
IV - Généralisation	20

2e PARTIE

DIFFERENTIATION ENTRE DEUX FRACTIONS SOLUBLES	33
---	----

I - Système eau-pyridine	35
II - Etude comparative des fractions A et B	45
1) Etude de la solubilité du brai dans les mélanges eau-pyridine	45
2) Analyse élémentaire des fractions A et B	54
3) Examen en spectographie I.R.	57
III - Système monophasé brai-pyridine-eau	62
A - Variation de l'angle de contact entre le brai et les différents mélanges eau-pyridine	64
1) Etude du mouillage d'un solide au moyen d'un tensiomètre à lame (GUASTALLA)	66
2) Variation de l'angle de contact entre le brai et les différents mélanges eau-pyridine	74
B - Etude de la mouillabilité du brai par les différents mélanges eau-pyridine	85

CONCLUSION	93
------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	97
---------------------	----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Applications des ultrasons en chimie : structure et réactions

Vu et approuvé

Clermont-Ferrand, le 17 juin 1959

Le Doyen
de la Faculté des Sciences

Signé : P. REMY

Vu et permis d'imprimer

Clermont-Ferrand, le 22 juin 1959

Le Recteur
Signé : P. LOUIS

